



**TECNOLOGÍAS LIMPIAS PARA LA REDUCCIÓN DE  
CONTAMINANTES Y LA RECUPERACIÓN DE SOLUTOS  
DE FUENTES HIDROMINERALES MEDIANTE  
RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO.**

Universitat Autònoma de Barcelona  
Servei de Biblioteques



1500492050

Joan Noguerol Arias



Universitat Autònoma de Barcelona  
Departament de Química  
Unitat de Química Analítica

**TECNOLOGÍAS LIMPIAS PARA LA REDUCCIÓN DE  
CONTAMINANTES Y LA RECUPERACIÓN DE SOLUTOS  
DE FUENTES HIDROMINERALES MEDIANTE  
RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO**

Memoria presentada por **Joan  
Noguerol Arias** para optar al  
grado de Doctor en Ciencias  
Químicas.

Bellaterra, noviembre de 1996

**Tel: (3) 581 29 03**  
**Fax: (3) 581 19 85**  
**Telex: 52040 EDUCI E**  
**E-mail: IQAN3@CC.UAB.ES**

**Dr. Manuel Valiente Malmagro**, Catedrático de Química Analítica de la  
Universitat Autònoma de Barcelona,

**CERTIFICA:**

Que los estudios recogidos en esta memoria bajo el título "**Tecnologías Limpias para la Reducción de Contaminantes y la Recuperación de Solutos de Fuentes Hidrominerales Mediante Resinas de Intercambio Iónico**", han sido realizados bajo mi dirección y la codirección del Dr. Dmitri Muraviev, por **Joan Noguerol Arias**, licenciado en Ciencias Químicas, para optar al grado de doctor en Ciencias Químicas.

Y para que conste a todos los efectos, firmo el presente certificado.

Bellaterra, 11 de noviembre de 1996.

Dr. Manuel Valiente

Dr. Dmitri Muraviev

Los estudios que recoge la presente memoria forman parte del proyecto de investigación "Design and application of chelating ion exchange resins with temperature-dependent for wasteless decontamination processes"(Contract EV5V-CT94-0556). Programa Environment de la Comisión de las Comunidades Europeas.

Los estudios realizados en condiciones isotérmicas han recibido el soporte financiero de CICYT, Comisión Española para la Investigación y el Desarrollo, proyecto PTR93009.



*A la memoria de mi padre.*

*A mi madre y hermanos.*

*A Maria José.*

## ÍNDICE

---

# ÍNDICE

## SUMMARY

### CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN GENERAL

I.1. Extracción de Metales de Fuentes Hidrominerales . . . . .	3
I.1.1. Los Océanos como Fuente de Recursos Minerales . . . . .	4
I.1.2. Aguas Residuales Industriales . . . . .	6
I.1.3. Aguas Ácidas Superficiales Conteniendo Metales . . . . .	9
Generación de las Aguas Ácidas de Mina . . . . .	9
Composición de las Aguas Ácidas de Mina . . . . .	11
Zonas Piríticas más Importantes. Caso de Riotinto. . . . .	12
Prevención y Control de las Aguas Ácidas de Mina . . . . .	13
I.2. Técnicas de Separación y Recuperación de Metales . . . . .	15
I.2.1. Precipitación Selectiva . . . . .	15
I.2.2. Extracción Líquido-Líquido . . . . .	16
I.2.3. Membranas Líquidas . . . . .	17
I.2.4. Intercambio Iónico . . . . .	18
Tipos de Intercambiadores Iónicos . . . . .	18
Métodos de Separación Mediante Intercambio Iónico . . . . .	22
Procesos de Intercambio Iónico Ecológicamente Limpios . . . . .	26
Influencia de la Temperatura Sobre los Procesos de Intercambio Iónico . . . . .	27
Procesos de Intercambio Iónico Termodependientes . . . . .	29
I.2.5. Aplicabilidad de las Diferentes Técnicas de Separación . . . . .	33
I.3. Extracción de Minerales del Agua de Mar . . . . .	34
I.3.1. Técnicas para la Extracción de Minerales del Agua de Mar . . . . .	35
Evaporación . . . . .	35
Destilación . . . . .	35
Electrodialisis . . . . .	35
Precipitación . . . . .	36

Extracción con Disolventes .....	36
Intercambio Iónico .....	37
I.3.2. Aspectos Económicos y Tecnológicos de la Extracción de Minerales del Agua Mar Mediante la Técnica de Intercambio Iónico .....	38
Selección de los Elementos a Extraer .....	38
Reducción del Gasto de Intercambiadores Iónicos, Adsorbentes y Reactivos .....	39
Reducción del Gasto Energético .....	42
I.3.3. Extracción de Magnesio del Agua de Mar .....	42
Métodos Tradicionales .....	43
Métodos de Intercambio Iónico .....	44
I.4. Extracción y Recuperación de Metales de Aguas Residuales Industriales y Naturales .....	46
I.4.1. Tratamientos de aguas Residuales .....	47
Adsorción con Carbón y Carbón Activo .....	47
Electrólisis .....	48
Separación con Membranas .....	49
Congelación/Cristalización .....	52
Extracción con Disolventes .....	52
Intercambio Iónico .....	53
Precipitación Química .....	57
Mezcla de Efluentes .....	60
I.4.2. Evaluación Económica de los Diferentes Tratamientos .....	60
Adsorción con Carbón Activo .....	61
Electrólisis .....	62
Separación con Membranas .....	62
Congelación/Cristalización .....	63
Extracción con Disolventes .....	64
Intercambio Iónico .....	64
Precipitación Química .....	65
I.5. Bibliografía .....	67
I.6. Objetivos .....	77

## CAPÍTULO II. METODOLOGÍA Y DISCUSIÓN GLOBAL DE LOS RESULTADOS

II.1. Metodología	81
II.1.1. Procesos de Intercambio Iónico a Temperatura Dual	81
Equilibrio de Intercambio Iónico	82
Procesos de Termoadsorción y Termodesorción	83
Cinética de Termodesorción	84
II.1.2. Partición por Intercambio Iónico en Tándem (TIEF)	84
Equilibrio de Intercambio Iónico	85
Separación de Mezclas Iónicas Multicomponentes	85
II.1.3. Tratamiento Integral de las Aguas Ácidas de Mina	86
Precipitación Selectiva del Hierro	86
Síntesis de Sulfato Potásico	87
Recuperación Selectiva de los Metales	88
Planta Piloto para el Tratamiento de las Aguas Ácidas de Mina	89
II.2. Discusión Global de los Resultados	90
II.2.1. Separación y Concentración de Calcio y Magnesio del Agua de Mar Mediante Resinas Carboxílicas con Selectividad Inducida por la Temperatura	91
Equilibrio de Intercambio Iónico	91
Concentración de Calcio y Magnesio del Agua de Mar	96
Separación de Calcio y Magnesio del Agua de Mar	98
II.2.2. Aplicación de Procesos de Intercambio Iónico a Temperatura Dual para la Separación y Concentración Selectiva de Metales en Aguas Ácidas de Mina	99
Equilibrio de Intercambio Iónico	99
Procesos de Termodesorción y Termoadsorción de Metales en Aguas Ácidas de Mina	104
Tratamiento de Aguas Ácidas de Mina Mediante Procesos de Intercambio Iónico a Temperatura Dual	106



II.2.3. Partición por Intercambio Iónico en Tándem (TIEF): Separación de Aluminio, Cobre, Zinc y Magnesio Mediante Resinas Carboxílicas y Resinas con Grupos Iminodiacético . . . . .	109
Explicación Conceptual de la Técnica TIEF (Tandem Ion-Exchange Fractionation) . . . . .	110
Equilibrio de Intercambio Iónico . . . . .	112
Separación de Mezclas Metálicas Multicomponentes . . . . .	112
II.2.4. Tratamiento Integral de las Aguas Ácidas . . . . .	113
Conversión de Contaminantes en Fertilizantes: Síntesis de Sulfato Potásico a Partir de Aguas Ácidas Mediante Procesos de Intercambio Iónico . . . . .	113
Recuperación Selectiva de los Metales Contenidos en las Aguas Ácidas de Mina . . . . .	116
Planta Piloto para el Tratamiento de las Aguas Ácidas de Mina . . . . .	118
II.3. Bibliografía . . . . .	131
II.4. Conclusiones . . . . .	133

### CAPÍTULO III. ANEXOS

- I. Separation and Concentration of Calcium and Magnesium from Sea Water by Carboxylic Resins with Temperature-Induced Selectivity. Muraviev, D., Noguerol, J., Valiente, M. *Reactive & Funtional Polymers*, 28, **1996**, 111-126.
- II. Application of the Reagentless Dual-Temperature Ion-Exchange Technique to a Selective Separation and Concentration of Copper versus Aluminum from Acidic Mine Waters. Muraviev, D., Noguerol, J., Valiente, M. *Hydrometallurgy*, in press.
- III. Forecasting Degrees of Concentration for Metal Ions in Dual-Temperature Ion-Exchange Processing of Acidic Mine Waters. Muraviev, D., Noguerol, J., Valiente, M. *Water Research*, submitted.
- IV. Sea Water as Auxiliary Reagent in Dual-Temperature Ion-Exchange Processing of Acidic mine Waters. Muraviev, D., Noguerol, J., Valiente, M. *Environmental Science & Technology*, in press.

- V. Tandem Ion-Exchange Fractionation: New Preparative Mode for Separation of Multicomponent Ionic Mixtures. Muraviev, D., Noguero, J., Valiente, M. *Analytical Chemistry*, submitted.
- VI. Procedimiento para el Tratamiento y Descontaminación de Aguas Ácidas que Contienen Metales Disueltos y su Conversión en Fertilizantes. Valiente, M., Muraviev, D., Noguero, J., Gómez, M. J., Menéndez, M., Patente: P9602016.

## **SUMMARY**

---

## SUMMARY

In the last decades the interest in the recovery of metals from hydromineral sources such as seawater, brines, and industrial or natural liquid effluents, has been growing due to the economical and ecological reasons. The technologies applied for this purpose should satisfy not only the economical requirements but also the modern ecological standards. In this sense, the ion-exchange technology is favoured in many instances as follows from the results of the current economical and ecological analyses of various processes available for the recovery of metals from hydromineral sources.

The main disadvantage of the conventional ion-exchange processes deals with the resin regeneration step, which is known to be the main source of wastes in this technology. Hence, the development of the ion-exchange methods providing the ability to exclude totally or partially the regeneration step, is of particular interest. The ion-exchange methods of this type include parametric pumping technique, dual-temperature ion-exchange processes and thermal ion-exchange fractionation. This group of separation methods is based on the exploitation of the variation of the resin affinity towards target ions with temperature, for the governing of the separation process. Despite the obvious advantages of these separation methods, their practical applications are still very limited, due to the lack of information about the ion-exchange systems with appropriate properties for designing reagentless and wasteless technologies based on the dual-temperature ion-exchange fractionation techniques. For this reason the present studies have been focused on the development of the clean ion-exchange techniques applicable for the recovery of metals from different hydromineral sources.

Nowadays, around 25% of overall world production of magnesium is obtained from hydromineral resources such as sea water, underground brines and bitterns of some salty lakes. The traditional methods for producing magnesium from these sources do not satisfy the growing ecological requirements. Consequently, new ecologically clean technologies need to be developed. Application of the dual-temperature ion-exchange separation methods can help to solve this problem.

## Summary

---

The processes for concentration and separation of calcium and magnesium from artificial and natural sea water by carboxylic ion-exchange resins (of acrylic and methacrylic types) at different temperatures have been investigated. The values of the equilibrium separation factor,  $\alpha$ , for  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{Na}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Mg}^{2+}$  exchanges in ternary systems have been determined in the temperature range of 10°C to 80°C. A significant increase of  $\alpha_{\text{Na}}^{\text{Ca}}$  and  $\alpha_{\text{Na}}^{\text{Mg}}$  values has been observed at elevated temperatures, while for  $\alpha_{\text{Mg}}^{\text{Ca}}$  a less remarkable temperature dependence can be noticed. This effect allows a selective thermostripping of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  from the resins equilibrated at 80°C with sea water, by applying cool sea water at 10°C. The thermostripping leads to a selective desorption of both,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ , while  $\text{Na}^+$  ions are sorbed. This resulting in the increase of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  concentration in the eluate up to 50% and 10% decrease of  $\text{Na}^+$  concentration (in comparison with the initial sea water). These results may be considered as unique in the polythermal concentration in comparison with, e.g. conventional evaporation technique. The results of the consecutive sorption-thermostripping cycles have shown the possibility to concentrate calcium and magnesium from the natural sea water more than three times, by applying reagentless, and therefore wasteless, ion-exchange technique. The final separation of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  is achieved by using the frontal separation on an acrylic resin in the Na-form from the thermostripping solutions obtained. The novel approach for forecasting temperature dependencies of the resin selectivity proposed is supported by the thermodynamic interpretation of the results obtained which allows to determine the temperature dependencies of both  $\alpha$  (for binary  $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{Na}^+$  exchange) and the apparent equilibrium constant of ternary  $\text{Na}^+$ - $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Mg}^{2+}$  exchange on the resin.

Acidic mine water is a common problem in many mining situations but it is particularly important in pyritic areas. The origin of acidic water from pyritic areas is the oxidation of sulfide minerals. A rapid oxidation of sulfide minerals occurs where such minerals, in contact with water, are exposed to the atmosphere. The sulfide components of the pyrite ore are oxidized to sulfates with the generation of sulfuric acid and release of iron and other accompanying metal ions. Both Fe(II) and Fe(III)



play a key role in this mineral alteration. These oxidation processes are accelerated by the bacterial activity (Ritcey, 1989; Smith, 1974).

Rio Tinto area (Huelva, Spain) is one of the most important pyritic areas of the world. The mines are rich in deposits of iron pyrite, copper, zinc, manganese and some precious metals, and represent one of the best examples of acidic mine waters production. Although the pyritic ore deposits are scarcely exploited actually, these continue producing approximately several tens of million m<sup>3</sup> of acidic mine waters every year. These mine waters flow to Rio Tinto and Odiel rivers and consequently into the Huelva estuary. These acidic effluents are characterized by a low pH and a relatively high concentration of metal ions such as Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Na<sup>+</sup>. Thus, the ecological damage of the acidic effluents produced in Rio Tinto mines is evident and the appropriate treatment is necessary.

The second part of the present study was targeted to the development of the reagentless and wasteless dual-temperature ion-exchange technique for the concentrating copper from the native acidic mine waters of Rio Tinto area. The work has been performed by applying a carboxylic ion exchanger Lewatit R 250-K and an iminodiacetic resin Lewatit TP-207. The values of the resin capacity towards mine water metal ions and the equilibrium separation factors ( $\alpha$ ) for different metal-ion couples have been determined at different temperatures in the range from 20°C to 80°C. The acrylic resin has been shown to be highly selective towards Al<sup>3+</sup> and the iminodiacetic resin demonstrates high selectivity towards Cu<sup>2+</sup>. Furthermore, the sorbability of Al<sup>3+</sup> increases with temperature for both resins, while that of Cu<sup>2+</sup> decreases. This effect allows for the selective thermostripping of Cu<sup>2+</sup> from the resins pre-equilibrated with cold mine water (at 20°C) by using hot mine water at 80°C. The increase of Cu<sup>2+</sup> concentration in the eluate obtained in one thermosorption-thermostripping cycle is 30% for the acrylic and 20% for the iminodiacetic resin. The concentration of Al<sup>3+</sup> in the stripping solution drops to the 50% level in the first case and to 70% level in the second.

A novel approach for predicting the concentration degrees of metal ions in acidic mine water, such as Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and Na<sup>+</sup> in the

## Summary

---

reagentless dual-temperature ion-exchange process on Lewatit R 250-K resin has been developed. The capacity of the resin towards  $\text{Al}^{3+}$  increases, while that towards the rest of the metal ions decreases at elevated temperatures. As a result, a significant growth of  $\alpha$  values for ion couples involving  $\text{Al}^{3+}$  with temperature is observed. The thermostripping from the resin, pre-equilibrated at  $20^\circ\text{C}$  with mine water at  $80^\circ\text{C}$  leads to the sorption of  $\text{Al}^{3+}$  while the other metal ions are desorbed, resulting in the increase of their concentration in the eluate. The concentration degrees of different metal ions predicted from the equilibrium data have shown to follow the sequence:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ . The experimental results obtained are in a good agreement with the predictions made, testifying to the validity of the approach proposed.

The study of the dual-temperature ion-exchange concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  from acidic mine waters on acrylic resin Lewatit R 250-K has been also carried out when applying sea water as a regenerant. The application of seawater as an auxiliary reagent has significantly enhanced the selective concentration of copper. The loading of the resin in the initial seawater ions form with mine water at  $20^\circ\text{C}$  followed by thermostripping with hot mine water at  $80^\circ\text{C}$  has resulted in around three-fold increase of copper concentration in the first portions of the eluate. The repetitive thermosorption-thermostripping concentration cycles appear to be less efficient and give in each case around 25% increase of  $\text{Cu}^{2+}$  concentration. According to these results, the applicability of seawater for regeneration of the resin in the course of the ion-exchange processing of mine water, has been successfully demonstrated.

Separation and recovery of brasses and bronzes constituents such as, copper, zinc, aluminum, magnesium and some others as secondary metals is of particular importance since allows to save vast amounts of energy in comparison with their production from the respective ores (primary metals). In this context, a further development of simple and highly effective ion-exchange separation methods plays a particularly essential role.

The novel Tandem-Ion-Exchange-Fractionation (TIEF) technique for separation of  $n$ -component ( $n > 2$ ) ionic mixtures on  $(n-1)$  ion-exchange columns has been proposed. The TIEF concept is based on the sequential combination of the Frontal Separation (FS) and the Reverse Frontal Separation (RFS) of the mixture components within one fractionation method. The sequential repetition of the FS leads to the stepwise elimination of components number and allows to recover all ions under separation in a sufficiently pure state. The values of the equilibrium separation coefficient,  $\alpha$ , for quadri-, tri- and bi-component mixtures involving  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  on polyacrylic and iminodiacetic resins have been determined. The increase of  $\alpha$  values for, e.g.  $\text{Zn}^{2+}$ - $\text{Mg}^{2+}$  exchange from 3.3 to 15.8 when the number of mixture components is reduced from 4 to 2 has been observed. The preparative separation of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  mixture with equivalent ratio of  $\text{Cu} : \text{Al} : \text{Zn} : \text{Mg} = 1:1:1:1$  carried out by applying TIEF technique has been shown to yield  $\text{Mg}^{2+}$  of around 100 % purity and  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  of 96.1%, 98.8% and 95.1% average purity, respectively. The differential stripping during the RFS stage has shown to improve significantly the purity of the products obtained.

The production of the chlorine free potassium salts such as, e.g.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , is of particular interest since it deals with the problem of effective cultivation of some chlorophobic plants such as vegetables, citruses, herbs, etc; that are adversely affected by the high chloride concentration. Almost 90% of  $\text{K}_2\text{SO}_4$  demand is for fertilizer but it is also used for manufacture of glass and in medicine. The ion-exchange synthesis of  $\text{K}_2\text{SO}_4$  from metal-bearing sulfate waste-waters and effluents such as acidic mine waters is one of the routes to design a technology of an absolutely new type which can be defined as "conversion of pollutants into fertilizers" .

Acidic mine waters can be considered as a convenient raw material for producing chlorine-free  $\text{K}_2\text{SO}_4$  due to an absence of chloride ions. The next stage of the present study was targeted to the design of an integral processing of the complex natural acidic mine waters of Rio Tinto area including the development of an ion-exchange synthesis of  $\text{K}_2\text{SO}_4$  from these acidic waters.

## Summary

---

The processing of the acidic waters is carried out in three main steps. The first one involves the elimination of the iron concentration in the solution under treatment by enhancing the natural bio-oxidation of Fe(II) to Fe(III) followed by the adjustment of the pH to 3.5 by addition of KOH or NaOH that result to the selective precipitation of Fe(III) hydroxide. Removal of the Fe(OH)<sub>3</sub> precipitate by filtration gives an iron-free mine water solution. The second step is the loading of a sulfonic resin (e.g., Lewatit S 100 LF WS) in the potassium form, with the mine water solution obtained after the first step. As the result, the pure K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution is obtained in the eluate leaving the column. This K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution can be used as a fertilizer after an appropriate concentration treatment. The stripping of the metals from the sulfonate resin is carried out by using a concentrated solution of either KCl or K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After this the resin is regenerated and prepared for the next loading cycle. The concentration of all metal ions in the eluate obtained is much higher than that the initial solution.

The third step comprises the recovery of valuable metals from the eluate obtained after the second step. This process is carried out by using the TIEF technique on a three column set-up. The final purity of Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, and Al<sup>3+</sup> obtained after stripping from the respective columns remarkably exceeds 90% that simplifies the recovery of all metals in a highly pure state by using, e.g. electrowinning technique.

The remaining potassium salt solution contains Ca<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> admixtures, which are easily removed by precipitation after increasing the pH of the solution to 10-12. Then, solution is filtered and pH is adjusted to 5-6 with an acid. The small impurities of Ca<sup>2+</sup> that remain in the solution, can be completely eliminated by using a carboxylic resin in the potassium form. After final purification this solution is returned back into the process.

## **CAPÍTULO I**

---

### **INTRODUCCIÓN GENERAL**



Contenidos del Capítulo I:

- I.1. Extracción de metales de fuentes hidrominerales.
    - I.1.1. Los océanos como fuente de recursos minerales.
    - I.1.2. Aguas residuales industriales.
    - I.1.3. Aguas ácidas superficiales conteniendo metales.
  - I.2. Técnicas de separación y recuperación de metales.
    - I.2.1. Precipitación selectiva.
    - I.2.2. Extracción líquido-líquido.
    - I.2.3. Membranas líquidas.
    - I.2.4. Intercambio iónico.
    - I.2.5. Aplicabilidad de las diferentes técnicas.
  - I.3. Extracción de minerales del agua de mar.
    - I.3.1. Técnicas para la extracción de minerales del agua de mar.
    - I.3.2. Aspectos económicos y tecnológicos de la extracción de minerales del agua de mar mediante la técnica de intercambio iónico.
    - I.3.3. Extracción de Magnesio del agua de mar.
  - I.4. Extracción y recuperación de metales de aguas residuales industriales y naturales.
    - I.4.1. Tratamientos de aguas residuales.
    - I.4.2. Evaluación económica de los diferentes tratamientos.
  - I.5. Bibliografía.
  - I.6. Objetivos.
- 

## **I.1. EXTRACCIÓN DE METALES DE FUENTES HIDROMINERALES**

El interés por la extracción y recuperación de metales de fuentes hidrominerales ha aumentado de modo notable en las dos últimas décadas.<sup>1</sup> Las fuentes hidrominerales que presentan un mayor interés tanto desde el punto de vista económico como ecológico son los océanos, las aguas residuales procedentes de procesos industriales y los efluentes de mina.

El crecimiento en la explotación de fuentes hidrominerales se debe, entre otros factores, a que las fuentes minerales terrestres se están agotando rápidamente. Por otro lado, el aumento de las restricciones legales tendentes a proteger el cada vez más deteriorado medio ambiente, hace necesaria la recuperación de metales y otros contaminantes de las aguas residuales, a fin de reducir el impacto nocivo que éstos tienen sobre el medio ambiente.

Seguidamente, pasaremos a estudiar con mayor profundidad las fuentes hidrominerales más interesantes para la extracción de metales.

### I.1.1. LOS OCÉANOS COMO FUENTE DE RECURSOS MINERALES

Los océanos cubren el 71% de la superficie terrestre y contienen  $1,37 \times 10^{18}$  m<sup>3</sup> de agua<sup>1</sup> (el 97,2% de la cantidad total de agua contenida en la hidrosfera). Los océanos constituyen actualmente la mayor reserva natural de nuestro planeta, conteniendo valiosos minerales. El contenido total de minerales presentes en los océanos se estima en aproximadamente  $5 \times 10^{16}$  Tn.<sup>2</sup>

Probablemente, todos los elementos que se encuentran en la naturaleza se encuentran también presentes en el agua de mar, si bien muchos de ellos en concentraciones prácticamente inapreciables. En la actualidad, más de 75 elementos han sido detectados o determinados en el agua de mar.<sup>2-4</sup> Las concentraciones y cantidades totales de los elementos mayoritarios presentes en los océanos se muestran en la Tabla I.1.

**Tabla I.1.** Concentración media y cantidad total de los elementos mayoritarios presentes en los océanos.

Elemento	Concentración (ppm)	Cantidad Total (Tn)
Cloro	19.000	$29,3 \cdot 10^{15}$
Sodio	10.500	$16,3 \cdot 10^{15}$
Magnesio	1.350	$2,1 \cdot 10^{15}$
Azufre	885	$1,4 \cdot 10^{15}$
Calcio	400	$0,6 \cdot 10^{15}$
Potasio	380	$0,6 \cdot 10^{15}$
Bromo	65	$0,1 \cdot 10^{15}$
Carbono	28	$0,04 \cdot 10^{15}$
Estroncio	8	$12,00 \cdot 10^9$
Boro	4,6	$7,10 \cdot 10^9$

Los nueve elementos más abundantes presentes en el agua de mar constituyen más del 99% del total de sólidos disueltos, siendo el cloro y el sodio los más

abundantes, en un 85,2%.<sup>2</sup> Los nueve elementos mayoritarios se encuentran en una proporción aproximadamente constante en los diferentes océanos.

En la actualidad, de los más de 75 elementos presentes en el agua de mar únicamente cuatro se extraen de un modo económicamente rentable. Estos elementos son sodio y cloro en forma de sal común, magnesio y algunos de sus compuestos y bromo.<sup>1,2</sup> Algunos compuestos de calcio y potasio se obtienen también como subproductos en los procesos de extracción de sal común o de magnesio. Sin embargo, no se extraen directamente del agua de mar por si mismos de un modo importante. Se han realizado intentos para extraer otros elementos del agua de mar pero de momento todavía no son económicamente rentables.

En las dos últimas décadas, el interés por la extracción de minerales del agua de mar ha aumentado considerablemente. Los factores que más han influido en este creciente interés son los siguientes:

- Los recursos minerales terrestres se están agotando rápidamente, y algunos otros que todavía son accesibles, caso del cobre, zinc y estaño, se espera que se agoten a principios del próximo siglo,<sup>5</sup> mientras que los océanos contienen cantidades enormes ( $\sim 10^9$  Tn) de estos y de otros minerales que pueden ser extraídos.
- El creciente número de plantas de desalinización del agua de mar para la producción de agua potable<sup>6</sup> tiene como resultado la producción de efluentes altamente concentrados en sales minerales. Dichos efluentes constituyen una fuente de recursos minerales muy interesante tanto desde el punto de vista económico como ecológico. Por un lado, la extracción de minerales puede suponer una reducción del coste de producción de agua potable. Por otro lado, se evita el vertido al mar de efluentes muy concentrados que podrían causar graves daños a la fauna y flora marina.
- La extracción de minerales del agua de mar es una alternativa muy interesante a la importación para países costeros con limitados recursos naturales.

- La tecnología para la extracción de minerales en las minas se debe adaptar a la composición única de cada mineral, mientras que la composición del agua de mar es universal lo que permite el desarrollo de una tecnología unificada.

### I.1.2. AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

Las aguas residuales industriales consisten en residuos líquidos producidos durante la extracción de materias primas orgánicas e inorgánicas y en general en el curso de los procesos de fabricación.<sup>7</sup> La composición y cantidad de sustancias contaminantes de las aguas residuales depende obviamente del proceso de producción en cuestión y es típica de cada sector de la industria.<sup>8,9</sup> El aumento de la industrialización y la introducción de nuevas tecnologías, tiene como consecuencia un aumento en la producción de aguas residuales y de compuestos tóxicos difícilmente degradables. Dependiendo de la tecnología del proceso en el cual el agua es utilizada, las aguas industriales difieren en su riesgo ecológico, composición química y propiedades físicas. Las aguas residuales industriales se pueden clasificar según diferentes criterios, por ejemplo su origen, composición, toxicidad potencial, etc. La clasificación que presentamos a continuación está basada en el tipo de contaminante:<sup>10</sup>

- *Contaminantes degradables* son aquellos que pueden ser asimilados por el medio ambiente. Generalmente, consisten en residuos orgánicos que pueden ser eliminados o transformados por la acción bacteriana.
- *Contaminantes acumulables* son aquellos que no pueden ser eliminados por procesos naturales produciéndose su acumulación en el medio ambiente. Dentro de este grupo destacan los iones de metales pesados, especialmente plomo, cadmio y mercurio.

Los metales se utilizan como materias primas en numerosos tipos de industrias.<sup>11,12</sup> Debido a deficiencias en muchos procesos industriales, dichos metales son vertidos al medio ambiente en forma de residuos líquidos o sólidos.

En los países menos desarrollados, el vertido de los metales se lleva a cabo sin ningún tipo de restricciones legales. Esta práctica plantea un elevado riesgo

para la salud y para el medio ambiente, dado que los metales pueden entrar en la cadena alimentaria o bien afectar a ecosistemas sensibles.

A diferencia del caso anterior, los países industrializados han impuesto numerosas limitaciones a las cantidades de metales tóxicos (y otros contaminantes) que pueden ser vertidos al medio ambiente. A fin de cumplir las restricciones legales, la industria ha desarrollado e instalado numerosas tecnologías para evitar la contaminación del medio ambiente. Sin embargo, la mayoría de estas técnicas son de concentración y se caracterizan por la producción de residuos concentrados altamente contaminantes que tradicionalmente han sido acumulados en vertederos. La concentración de estos metales tóxicos en zonas geográficas concretas es sólo una solución aparente del problema, ya que posteriormente pueden ser dispersados al medio ambiente y sufrir transformaciones químicas o biológicas que aceleren dicha dispersión.

Los metales pesados se encuentran entre los contaminantes más tóxicos de las aguas tanto naturales como industriales. Su toxicidad es muy elevada debido principalmente al largo tiempo de residencia en disolución, dado que en las aguas superficiales no existen las condiciones adecuadas para su conversión en sustancias insolubles. Iones de metales pesados como plomo, zinc, cobre, mercurio, plata, níquel y cadmio afectan al proceso de respiración, al tracto gastrointestinal y al sistema nervioso central de los peces.<sup>13</sup>

La toxicidad de los metales pesados depende de muchos factores como son la especie estudiada, edad y sexo del organismo expuesto, temperatura, pH y composición del agua, valencia del elemento, forma química, presencia de otros metales (efectos sinérgicos o antagónicos), etc.

El parámetro que se utiliza habitualmente para medir la toxicidad es la dosis letal media,  $DL_m$ , que indica la dosis de sustancia que causa la muerte del 50% de los organismos bajo estudio.<sup>14,15</sup> La  $DL_m$  puede no ser representativa de la toxicidad de una sustancia, ya que representa la respuesta del organismo a una exposición aguda pero no a una exposición crónica. En la siguiente tabla se muestra la  $DL_m$  y



la toxicidad de algunos sulfatos metálicos para diversas especies de peces fluviales.<sup>16</sup>

**Tabla I.2.** DL<sub>m</sub> y toxicidad de algunos sulfatos metálicos.

Compuesto	DL <sub>m</sub> (ppm)	Toxicidad
CuSO <sub>4</sub>	0,14-2,0	Letal
ZnSO <sub>4</sub>	0,30-10	Letal
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	106	Rel. no tóxico
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,7-133	Moderada

La recuperación de metales de las aguas residuales industriales está justificada no sólo por razones ecológicas sino también estratégicas. Los recursos minerales terrestres de muchos metales son limitados y teniendo en cuenta el aumento de la demanda industrial, se prevé que sus reservas conocidas se agoten antes del año 2100.<sup>5</sup> La recuperación de los metales de las aguas residuales puede contribuir por tanto a la conservación de los recursos naturales.

**Tabla I.3.** Prioridad en la recuperación de metales considerando la combinación de diversos factores.

Prioridad Relativa	Riesgo Ecológico	Velocidad de Agotamiento	Factores Combinados
Elevada	Cd	Cd	Cd
	Pb	Pb	Pb
	Hg	Hg	Hg
	-	Zn	Zn
Media	-	Al	-
	Cr	-	-
	Co	Co	Co
	Cu	Cu	Cu
	Ni	Ni	Ni
	Zn	-	-
Baja	Al	-	Al
	-	Cr	Cr
	Fe	Fe	Fe

El orden de prioridad en la recuperación de los diferentes metales está basado tanto en consideraciones ecológicas, debido al riesgo que suponen para el medio ambiente, como en consideraciones económicas, debido a la velocidad de agotamiento de sus reservas conocidas, hecho éste que no coincide siempre con el valor comercial de los metales considerados. En la tabla anterior se muestra la prioridad en la recuperación de varios metales considerando la combinación de los factores mencionados.<sup>12</sup>

A continuación, se describen las características generales de los efluentes de mina, dado el especial interés que presentan este tipo de aguas residuales para el medio ambiente.

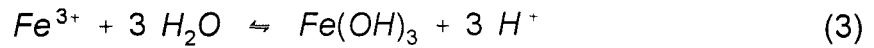
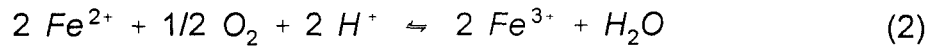
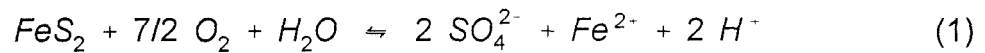
### **I.1.3. AGUAS ÁCIDAS SUPERFICIALES CONTENIENDO METALES**

La industria minera representa para muchos países un porcentaje importante de su producto nacional bruto. Sin embargo, las operaciones necesarias para extraer los minerales y las enormes cantidades de residuos sólidos y líquidos que se generan,<sup>17</sup> suponen un riesgo muy elevado para el medio ambiente.

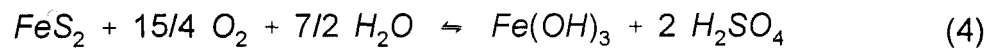
Las aguas ácidas de mina se caracterizan por su elevado contenido en iones metálicos y bajos valores de pH,<sup>18,19</sup> y constituyen uno de los problemas resultantes de la actividad minera más importantes para el medio ambiente. Estos problemas son especialmente graves en las zonas piríticas. La interacción entre la pirita,  $\text{FeS}_2$ , y otros sulfuros metálicos con el agua y el oxígeno atmosférico origina disoluciones ácidas que contribuyen al aumento de la concentración de metales en el medio ambiente.

#### **- *Generación de las Aguas Ácidas de Mina***

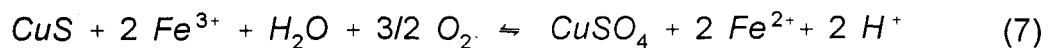
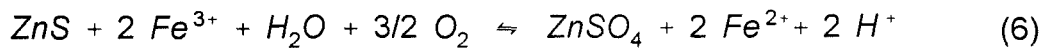
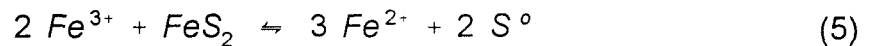
Las aguas ácidas de mina se originan por la oxidación de los sulfuros metálicos en contacto con la atmósfera. El hierro, tanto en su estado divalente como trivalente, juega un papel clave en dicho proceso. Las reacciones de oxidación de la pirita se muestran a continuación:<sup>19</sup>



La reacción global de oxidación de la pirita se expresa del siguiente modo:



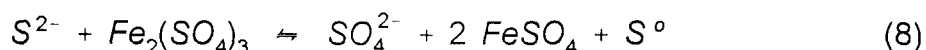
La oxidación de 1 g de pirita produce 1,6 g de ácido sulfúrico, aunque dicha acidez puede ser parcialmente neutralizada por otros minerales presentes en el terreno. El ion férrico formado oxida a otros sulfuros metálicos favoreciendo la disolución de dichos metales según las reacciones:



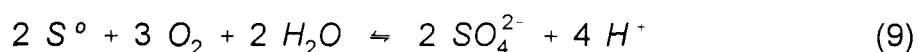
El proceso de oxidación de la pirita y su conversión a ácido sulfúrico se ve catalíticamente acelerado ( $10^6$  veces más rápido que la reacción química) por la acción de bacterias del género *Thiobacillus*.<sup>19,20</sup> Las bacterias de este tipo que se encuentran presentes más frecuentemente en los efluentes de mina son *Thiobacillus thiooxidans* y *Thiobacillus ferrooxidans*. Son bacterias aerobias y autótrofas necesitan por tanto oxígeno para su desarrollo. Este tipo de bacterias son capaces de vivir en ambientes muy ácidos siendo su pH óptimo de crecimiento entre 2 y 3,5. Por otro lado, toleran elevadas concentraciones de iones metálicos lo que hace que los efluentes de zonas piriticas sean un medio ideal para su desarrollo.

En presencia de estas bacterias y oxígeno, las reacciones de oxidación de la pirita se pueden describir como sigue:

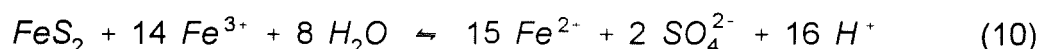
En primer lugar, la pirita es oxidada a sulfato ferroso según la ecuación (1). Seguidamente, en presencia de *T. ferrooxidans* el sulfato ferroso se oxida a sulfato férrico, y éste a medida que se forma oxida a más pirita según la ecuación (5). Al mismo tiempo, el sulfuro es oxidado por el ion férrico o por el oxígeno:



Finalmente, el azufre producido se convierte en ácido sulfúrico por la acción de las bacterias *Thiobacillus thiooxidans* y *Thiobacillus ferrooxidans* según:



El proceso global de oxidación bacteriológica de la pirita se puede expresar mediante la siguiente reacción:



### **- Composición de las Aguas Ácidas de Mina**

Si bien la pirita es el mineral predominante de los depósitos de sulfuros, existen otros muchos sulfuros metálicos como la calcopirita ( $CuFeS_2$ ), covelita ( $CuS$ ), esfalerita ( $ZnS$ ), etc. que pueden ser oxidados por la bacteria *Thiobacillus ferrooxidans* contribuyendo al enriquecimiento de diferentes metales de las aguas ácidas de mina.<sup>19,20</sup> En las zonas piríticas también abundan los óxidos, carbonatos, silicatos y sulfatos de cobre y zinc principalmente como cuprita ( $Cu_2O$ ), malaquita ( $Cu_2(OH)_2CO_3$ ), calamita ( $ZnCO_3$ ), etc, sales que son lixiviadas en contacto con el ácido liberado en los procesos descritos anteriormente. También se encuentran presentes aunque en menor cantidad sulfuros, óxidos, sulfatos, de otros elementos como pueden ser arsénico, antimonio, cadmió, plomo, aluminio, manganeso, níquel, cobalto y plata.

Son muchos los factores que influyen en la composición de las aguas ácidas de mina por ejemplo la temperatura, que afecta al crecimiento bacteriano, la pluviometría, etc. En la Tabla I.4. se muestra la composición y pH de varias

muestras de aguas ácidas tomadas en la zona de Riotinto (Huelva) durante diferentes épocas del año.

**Tabla I.4.** Composición (concentración expresada en ppm) y pH de diferentes muestras de aguas de Riotinto.

Fecha	Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	pH
05/01/93	110	6.479	2.121	1.600	490	26.125	1,80
09/02/93	106	5.965	1.365	1.500	550	25.132	1,60
10/03/93	90	5.764	1.436	1.500	480	23.720	1,70
12/04/93	70	6.433	67	1.200	490	20.499	1,75
19/05/93	260	4.155	945	1.100	550	20.662	2,00

### **- Zonas Piríticas más Importantes. Caso de Riotinto**

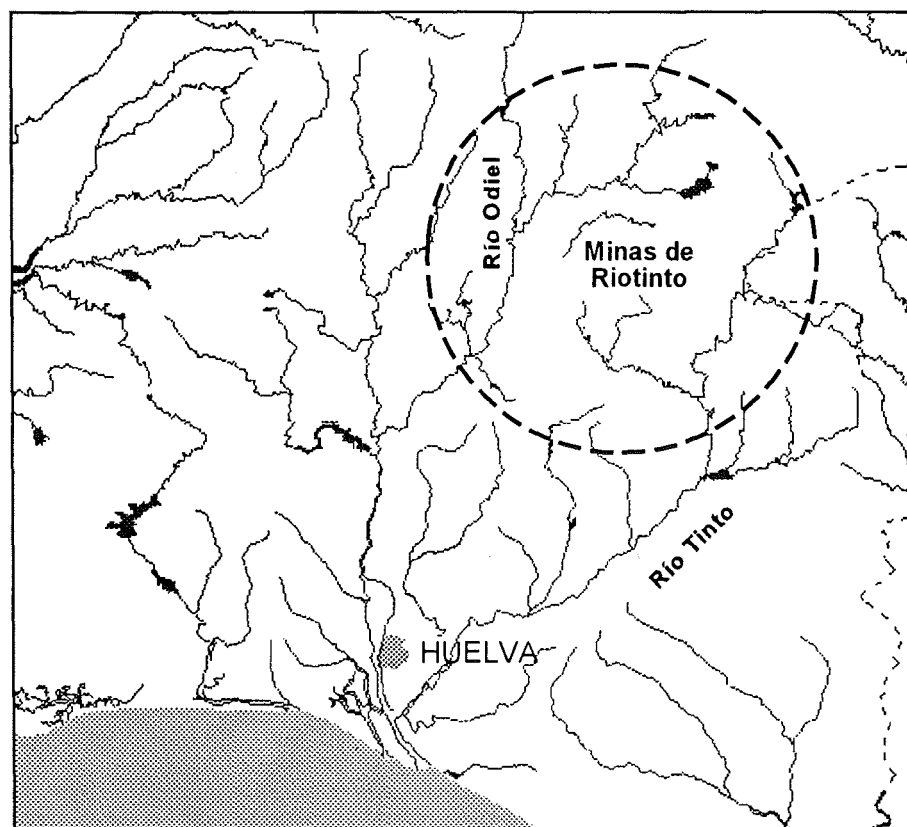
Las zonas piríticas más importantes se encuentran en Neves-Corvo (Portugal), Riotinto (España), Chuquicamata (Chile), Katanga (Zaire) y en el oeste de Estados Unidos.

La zona de Riotinto es una de las áreas piríticas más antiguas del mundo. El comienzo de la minería en esta zona puede datarse en la segunda mitad del cuarto milenio a. C. En un principio se extraía mineral de cobre y posteriormente plata. El redescubrimiento de las minas de Riotinto tuvo lugar el año 1556 y sus minas eran intensivamente explotadas desde época tan temprana como 1876.<sup>21</sup> Las minas de Riotinto son ricas en yacimientos de pirita, cobre, zinc, manganeso y algunos metales preciosos, y constituye uno de los mejores ejemplos de producción de aguas ácidas de mina.

El nombre de Rio Tinto se debe al espectacular color rojizo de sus aguas, a causa de la elevada concentración de hidróxido férrico producido durante el proceso de oxidación de la pirita. La producción de aguas ácidas de mina es independiente de la actividad minera. A pesar de que los yacimientos de pirita se explotan escasamente en la actualidad, se continúan produciendo varias decenas de millones de metros cúbicos de aguas ácidas cada año. Estas aguas fluyen a los

ríos Tinto y Odiel, que tienen su origen en la zona pirítica y desembocan en el estuario de Huelva, tal y como se muestra en la Figura I.1.

El impacto ecológico que tienen los efluentes de las minas de Riotinto sobre los acuíferos y suelos próximos es muy importante y su tratamiento necesario, no sólo para evitar este impacto sino también para recuperar los valores metálicos que contienen estos efluentes así como el agua cuya escasez en la zona le confiere un valor muy apreciado.



**Figura I.1.** Mapa del área de las minas de Riotinto. El círculo punteado indica la zona de las minas y de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel que tiene su origen en la zona pirítica.

### **- Prevención y Control de las Aguas Ácidas de Mina**

Los efluentes de mina no sólo provocan problemas ecológicos sino también económicos, debido al coste de los diferentes tratamientos que se deben aplicar para evitar su impacto ambiental. Una estrategia interesante consiste en prevenir

o al menos reducir la producción de aguas ácidas. Existen varias técnicas que permiten conseguir este objetivo:

### 1. Restricción de Oxígeno.

El oxígeno es necesario para la oxidación química y biológica de la pirita. Por lo tanto, la disminución de la concentración de oxígeno puede inhibir o reducir la generación de ácido.<sup>19,22</sup>

Se pueden utilizar diferentes tipos de cubiertas para aislar la pirita como son las cubiertas vegetales, físicas y químicas.<sup>23</sup> Las cubiertas vegetales evitan los procesos de erosión y convierten el suelo en anaerobio creando una barrera natural que evita la oxidación de la pirita. Las cubiertas físicas pueden ser naturales, por ejemplo arcilla, o artificiales como cemento o asfalto. Las cubiertas químicas consisten en la adición de productos que interaccionen con las partículas de mineral para formar una capa que impida la penetración del oxígeno.

Otra posibilidad consiste en sumergir la pirita en una capa suficientemente profunda de agua. La inundación debe ser completa y constante para ser efectiva, lo cual, según la orografía del terreno no es siempre posible.

### 2. Restricción de Agua.

Las filtraciones de agua procedentes de sistemas fluviales próximos o de lluvia también contribuyen a la generación de las aguas ácidas. Para evitarlo, se aplican tratamientos físicos consistentes en el aislamiento de la pirita del agua como medio de reacción y de transporte. Esto puede conseguirse utilizando cubiertas de cementos especiales o de material polimérico.<sup>19,22,24</sup>

### 3. Uso de Bactericidas.

La utilización de bactericidas orgánicos puede reducir la oxidación de la pirita. Los bactericidas más efectivos son los tensioactivos aniónicos, por ejemplo, lauril sulfato sódico y alquil-benceno sulfonato. Otro tipo de bactericidas ensayados con similares resultados son conservantes alimentarios como benzoato sódico y sorbato potásico.<sup>25,26</sup>

#### 4. Control del pH.

La actividad de la bacteria *T. ferrooxidans* se ve reducida a pH elevados por lo que la adición periódica de compuestos alcalinos como hidróxido sódico, hidróxido cálcico, carbonato sódico o carbonato cálcico disminuye la producción de aguas ácidas. La adición de sal también puede inhibir la actividad bacteriana. La adición de compuestos alcalinos es uno de los métodos químicos más ampliamente utilizados por la industria minera para el control de las aguas ácidas.<sup>22</sup>

### **I.2. TÉCNICAS DE SEPARACIÓN Y RECUPERACIÓN DE METALES**

La separación de especies químicas es de importancia fundamental en investigación científica y tecnológica. Las separaciones líquido-líquido y sólido-líquido se utilizan ampliamente en química analítica y en otras ciencias fundamentales. También tienen otro tipo de aplicaciones como por ejemplo en la industria química, en procesos de minería e hidrometalurgia y en procesos relacionados con el medio ambiente. La mayoría de los efluentes provenientes de las actividades industriales citadas anteriormente contienen componentes nocivos para el medio ambiente, que deben ser eliminados o reducidos a un nivel aceptable antes de ser vertidos a los acuíferos naturales.

La eliminación selectiva de los compuestos tóxicos de los efluentes de desecho mediante la separación y concentración de los diferentes solutos metálicos y no metálicos, puede realizarse utilizando diferentes técnicas. Entre ellas destacan la precipitación selectiva, extracción líquido-líquido, membranas líquidas e intercambio iónico.

#### **I.2.1. PRECIPITACIÓN SELECTIVA**

Los métodos de precipitación para la separación de solutos están basados en las diferencias de solubilidad en disolución acuosa de dichas sustancias. Cuando en una disolución existen varios iones capaces de precipitar con un reactivo común, es posible precipitar escalonadamente dichos iones en determinadas condiciones. La condición necesaria para que sea posible esta separación es que los productos



de solubilidad de dichos compuestos difieran suficientemente, de modo que el primer compuesto acabe de precipitar antes de que empiece a hacerlo el siguiente y así sucesivamente.

En algunos casos, esta separación teórica no es posible llevarla a cabo desde un punto de vista práctico debido al fenómeno de la co-precipitación.<sup>12</sup> Este proceso consiste en la contaminación del precipitado por sustancias que en principio deberían ser solubles. La co-precipitación puede tener diferentes orígenes: adsorción, en cuyo caso la mayor parte de la impureza se encuentra en la superficie del precipitado, oclusión, lo que provoca que la mayor parte de la impureza se encuentre en el interior del precipitado, o por formación de cristales mixtos.

Algunos ejemplos de separaciones basadas en esta técnica son la separación de sulfuros e hidróxidos metálicos.<sup>27,28</sup> En la Tabla I.5. se muestran los valores de pH a los que precipitan algunos hidróxidos metálicos.

**Tabla I.5.** Valor de pH al que precipitan algunos hidróxidos metálicos.

pH	Ion Metálico
3	$\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Zr}^{4+}$
4	$\text{Th}^{4+}$
5	$\text{Al}^{3+}$
6	$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$
7	$\text{Fe}^{2+}$
8	$\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$
9	$\text{Ag}^+$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$
11	$\text{Mg}^{2+}$

### I.2.2. EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

La extracción líquido-líquido consiste en la distribución de los diferentes componentes entre dos fases inmiscibles, acuosa y orgánica, con o sin reacción química.<sup>28-31</sup> En el caso de reacción química, la fase orgánica contiene generalmente un extractante lipofílico que forma complejos con los iones metálicos existentes en la fase acuosa.

La extracción líquido-líquido es un proceso que puede describirse mediante la siguiente reacción:



En una primera etapa (extracción) los iones metálicos, M, son transferidos desde la fase acuosa a la fase orgánica,  $\bar{E}$ , mediante la formación de algún tipo de complejo. La segunda etapa (reextracción) es la inversa de la primera, los iones metálicos son transferidos desde la fase orgánica a la acuosa. La selectividad del proceso viene dada por las diferencias en la estabilidad de los complejos formados entre el extractante y los diferentes iones metálicos, lo que permite su separación. El coeficiente de distribución, D, describe la distribución de los componentes entre las dos fases, bajo determinadas condiciones químicas:

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} \quad (12)$$

Existen numerosas aplicaciones de esta técnica en campos tan diversos como la industria petrolífera, metalúrgica, orgánica, farmacéutica, alimentaria, medio ambiente, nuclear, etc.<sup>31-34</sup>

### 1.2.3. MEMBRANAS LÍQUIDAS

Una membrana es una barrera semipermeable que separa dos fases, restringiendo el paso de sustancias a través de ella. En el caso de las membranas líquidas la parte activa de la membrana consiste en un líquido, generalmente un disolvente orgánico, inmisible con las fases acuosas o gaseosas que separa.<sup>35-37</sup>

Las membranas líquidas es una técnica de separación que combina los procesos de extracción y reextracción en una única etapa, reduciendo considerablemente el volumen de disolvente y extractante en relación con el proceso convencional de extracción con disolvente. El transporte de los iones metálicos a través de las membranas líquidas es un proceso de no equilibrio.

Las membranas líquidas pueden prepararse en diversas configuraciones. Las más utilizadas son las membranas líquidas tensioactivas y las membranas líquidas soportadas en sus diferentes formatos.<sup>38,39</sup>

Las membranas líquidas permiten separaciones muy selectivas. Además, dado que únicamente se utilizan pequeñas cantidades de extractante, es posible utilizar extractantes altamente selectivos que suelen ser difíciles de conseguir e imposibles de utilizar en técnicas convencionales debido a su elevado precio.

### **I.2.4. INTERCAMBIO IÓNICO**

El intercambio iónico es un proceso que consiste en el intercambio reversible de iones en disolución con los contraiones lábiles de polímeros insolubles.<sup>40,41</sup>

A continuación, describiremos más detenidamente las características generales de la técnica de intercambio iónico dado que será la que utilizaremos en este trabajo.

#### **- Tipos de Intercambiadores Iónicos**

Existen diferentes tipos de materiales que presentan propiedades de intercambio iónico como son los intercambiadores iónicos sintéticos, los intercambiadores iónicos inorgánicos tanto naturales (zeolitas, arcillas, etc.) como sintéticos (sales ácidas, sales de heteropoliácidos, etc.), los intercambiadores iónicos basados en sustancias orgánicas naturales (celulosa, dextrano, agarosa, carbón, etc.), intercambiadores iónicos líquidos, membranas de intercambio iónico, etc.

Los intercambiadores iónicos sintéticos son los más ampliamente utilizados en la mayoría de los procesos debido a las múltiples ventajas que presentan, como su resistencia mecánica y química, su elevada capacidad y velocidad de intercambio y la posibilidad de adecuar sus características a los requerimientos de cada caso dada su naturaleza sintética. Generalmente, los intercambiadores iónicos sintéticos consisten en una matriz polimérica, formada por cadenas de hidrocarburos con un

cierto grado de entrecruzamiento, a la que se encuentran unidos los diferentes grupos funcionales.

Existen dos métodos generales para sintetizar este tipo de intercambiadores iónicos. El primer método consiste en introducir los grupos funcionales durante el proceso de polimerización. El segundo método consiste en formar primero la matriz polimérica y posteriormente incorporar los grupos funcionales.<sup>40</sup>

Los intercambiadores iónicos sintéticos se pueden clasificar atendiendo a dos criterios diferentes: la estructura de la red polimérica y la funcionalización de la matriz polimérica. Según la estructura de la red polimérica los intercambiadores iónicos pueden ser:

#### 1. Intercambiadores Iónicos Tipo Gel.

Consiste en una red macroscópicamente homogénea de naturaleza elástica que contiene una cierta cantidad del disolvente empleado en su síntesis. Este tipo de resinas se caracterizan porque la matriz polimérica no contiene poros.

#### 2. Intercambiadores Iónicos Macroporosos.

La polimerización se lleva a cabo en un disolvente que se interpone entre las cadenas poliméricas y que se elimina una vez que se ha formado la estructura rígida del polímero. La matriz polimérica presenta una estructura porosa.

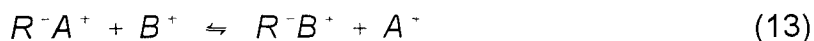
#### 3. Intercambiadores Iónicos Isoporosos.

La polimerización se lleva a cabo de manera que el entrecruzamiento tiene lugar a velocidad lenta y uniforme. La matriz polimérica se caracteriza por tener un tamaño de poro uniforme. Este tipo de resinas presentan una mayor capacidad y efectividad en el proceso de regeneración.

El grupo funcional unido a la matriz polimérica es el que determina las principales propiedades de los intercambiadores iónicos a los que también se conoce como resinas. Según el número de grupos funcionales diferentes incorporados, los intercambiadores iónicos se clasifican en: monofuncionales (un tipo de grupo), bifuncionales (dos tipos de grupos) y polifuncionales (varios tipos de grupos). Considerando el tipo de grupo funcional unido a la matriz, las resinas se clasifican en:

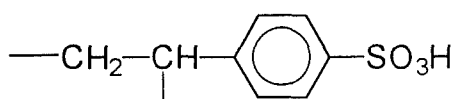
### 1. Intercambiadores Catiónicos.

Contiene grupos fijos aniónicos con cationes unidos por fuerzas electrostáticas que pueden ser intercambiados con los cationes de la disolución:



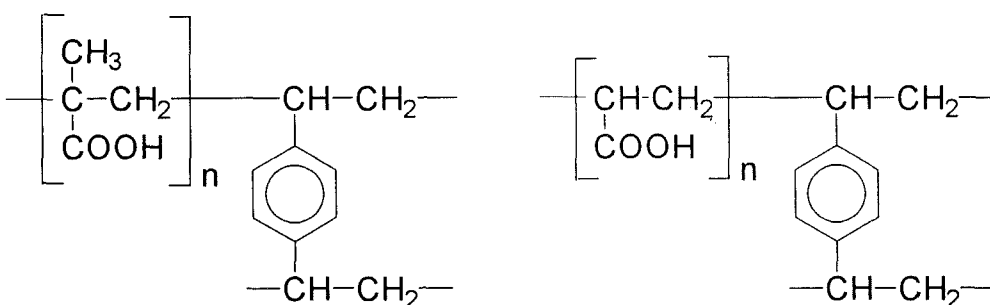
Los intercambiadores catiónicos a su vez, pueden clasificarse en:

- *Intercambiadores catiónicos de ácido fuerte:* Dentro de este grupo se encuentran las resinas sulfónicas. Se utilizan principalmente en los procesos de descalcificación y desmineralización del agua, extracción de metales pesados en procesos hidrometalúrgicos, etc.



Resina Sulfónica

- *Intercambiadores catiónicos de ácido débil:* El grupo funcional suele ser el grupo carboxílico unido a la matriz polimérica. Son ácidos débiles, con constantes de disociación entre  $10^{-5}$  y  $10^{-7}$ . Las más importantes son las resinas acrílicas y metacrílicas. Son altamente selectivas a los metales alcalinotérreos, se utilizan para reducir la dureza del agua, etc.



Resina Metacrílica

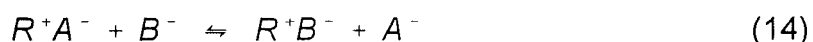
Resina Acrílica

- *Intercambiadores catiónicos que contienen fósforo:* Son ácidos de fuerza moderada. Contienen grupos de ácido fosfónico, fosfínico o fosfórico. Sus

aplicaciones industriales son escasas debido al elevado coste que comporta su síntesis.

## 2. Intercambiadores Aniónicos.

Los intercambiadores aniónicos contienen grupos fijos catiónicos y aniones unidos por fuerzas electrostáticas que pueden intercambiarse con los aniones de la disolución que les rodea:



Los intercambiadores aniónicos se clasifican en:

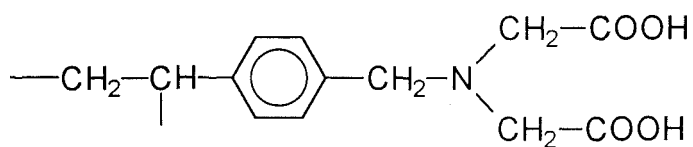
- *Intercambiadores aniónicos de base fuerte:* El grupo funcional son sales de amonio cuaternario. Este tipo de resinas son resinas muy estables y poseen una elevada capacidad de intercambio.
- *Intercambiadores aniónicos de base débil:* El grupo funcional son aminas unidas a la red polimérica. Las aminas pueden ser primarias (R-NH<sub>2</sub>), secundarias (R<sub>2</sub>NH) o terciarias (R<sub>3</sub>N).

## 3. Intercambiadores Iónicos Quelatantes.

Son polímeros con grupos funcionales que contienen átomos donadores capaces de formar complejos quelatos con los iones metálicos. Los átomos donadores más frecuentemente utilizados son: nitrógeno, oxígeno, azufre y fósforo. La afinidad de la resina quelatante por un ion metálico determinado depende principalmente de la naturaleza del átomo donador.

Las resinas quelatantes se caracterizan por su elevada selectividad y apreciable capacidad lo que hace que sean muy interesantes. Este tipo de resinas, presentan numerosas aplicaciones en campos tan diversos como: hidrometalurgia, tratamiento de efluentes, síntesis y aplicaciones analíticas diversas.<sup>42</sup>

Una de las resinas quelatantes más utilizada comercialmente está basada en el grupo funcional del ácido iminodiacético y muestra una elevada selectividad por el cobre.



Resina ac. Iminodiacético

### **- Métodos de Separación Mediante Procesos de Intercambio Iónico**

Las aplicaciones de la técnica de intercambio iónico, tanto en investigación como en procesos industriales, se ha incrementado espectacularmente en los últimos años.<sup>41</sup> Algunas de las aplicaciones más frecuentes de esta técnica son la purificación de sustancias, preparación de compuestos por intercambio de iones de distinta naturaleza y la separación de mezclas multicomponentes

La eficacia de la separación de dos componentes de una mezcla depende de la selectividad de la resina, selectividad que suele expresarse cuantitativamente por el coeficiente de separación en el equilibrio,  $\alpha$ , el cual se define, par cada par de iones, del siguiente modo:

$$\alpha_{M_2}^{M_1} = \frac{Y_{M_1} X_{M_2}}{Y_{M_2} X_{M_1}} \quad (15)$$

donde X e Y representan las fracciones equivalentes de los iones en la fase disolución y resina respectivamente. Los índices 1 y 2 se escogen de modo que  $\alpha$  sea mayor que 1.

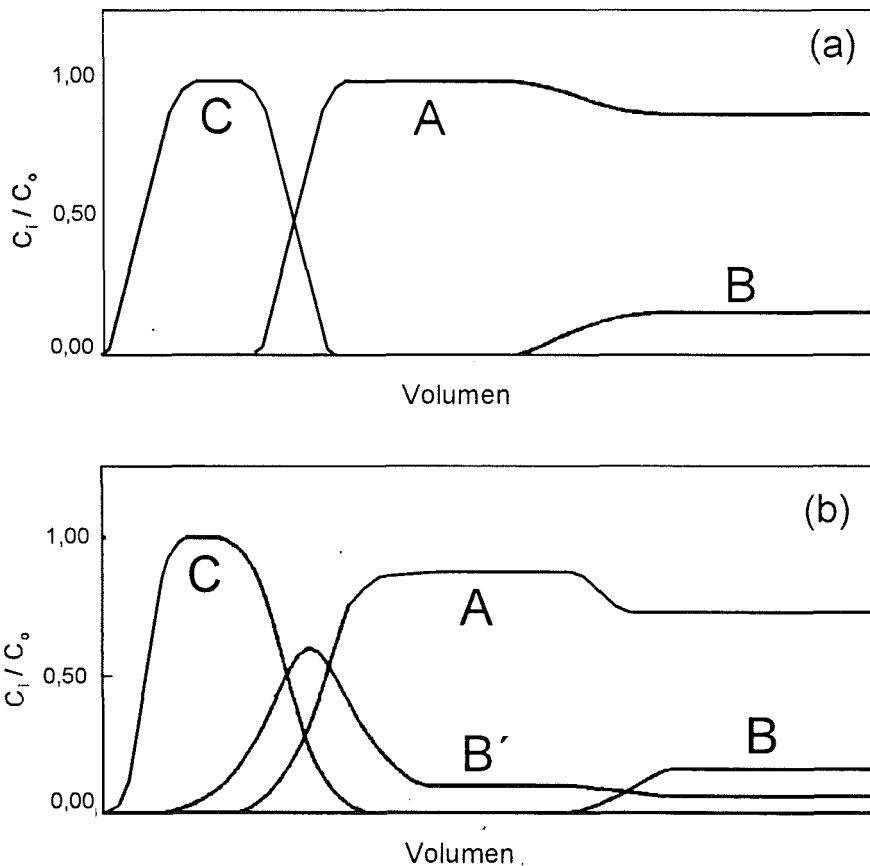
Los procesos de separación y purificación de sustancias mediante intercambio iónico pueden llevarse a cabo aplicando diferentes técnicas.<sup>43</sup>

#### **1. Separación Frontal.**

La separación frontal es uno de los procesos más simples y efectivos para la eliminación de impurezas, por lo que se utiliza frecuentemente en los procesos de purificación de sustancias. Algunos ejemplos de aplicaciones de esta técnica son: la purificación de ácidos y bases, la purificación de sales y la fabricación de metales ultra puros.

La separación frontal permite la purificación de la sustancia **A**, de la impureza **B** más fuertemente adsorbida, utilizando la resina en forma inicial **C**. Un esquema de este proceso se muestra en la Figura I.2. (a). Las condiciones necesarias para que pueda llevarse a cabo la purificación de la sustancia **A** son:  $\alpha_C^A > 1$ ,  $\alpha_C^B > 1$  y  $\alpha_B^A < 1$ .

Cuando se encuentran presentes simultáneamente impurezas más débilmente y más fuertemente adsorbidas (**B'** y **B** respectivamente), no es posible llevar a cabo la purificación de la sustancia **A** mediante la técnica de la separación frontal, tal y como se muestra en la Figura I.2. (b). En este caso, es necesario aplicar otro tipo de procesos de intercambio iónico que explicaremos más adelante.



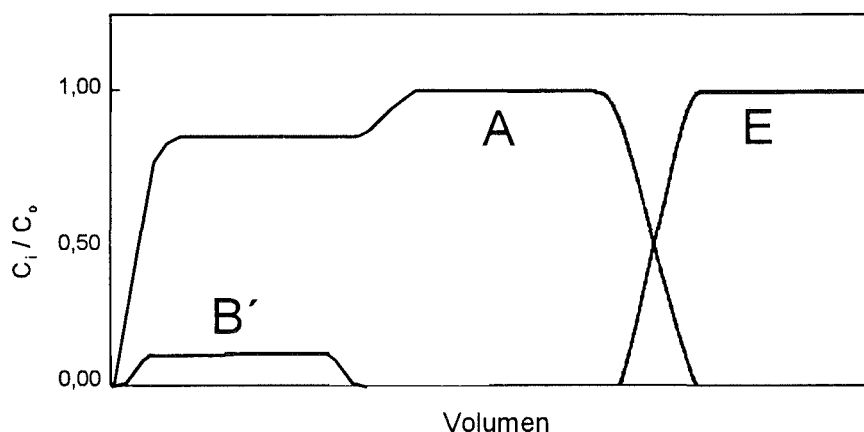
**Figura I.2.** Purificación de la sustancia **A** mediante la técnica de separación frontal en el caso de (a) impureza más fuertemente retenida **B** y (b) mezcla de impurezas más débilmente, **B'**, y más fuertemente retenidas, **B**.



## 2. Separación Frontal Inversa.

La separación frontal inversa se utiliza mucho menos frecuentemente que la técnica anterior. Un ejemplo es la obtención del complejo  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{HCO}_3)_2$  de elevada pureza.<sup>43</sup>

La separación frontal inversa permite la purificación de la sustancia **A**, de la impureza **B'** más débilmente adsorbida, por desplazamiento de **A** y **B'** de la resina utilizando un eluyente **E**. Las condiciones necesarias para que pueda llevarse a cabo este proceso son:  $\alpha_A^E > 1$ ,  $\alpha_B^E > 1$  y  $\alpha_B^A > 1$ . Una representación de este proceso se muestra esquemáticamente en la Figura I.3.



**Figura I.3.** Purificación de **A** de la impureza **B'** aplicando la técnica de la separación frontal inversa. Para desplazar **A** y **B'** se utiliza un eluyente **E**.

## 3. Cromatografía por Desplazamiento.

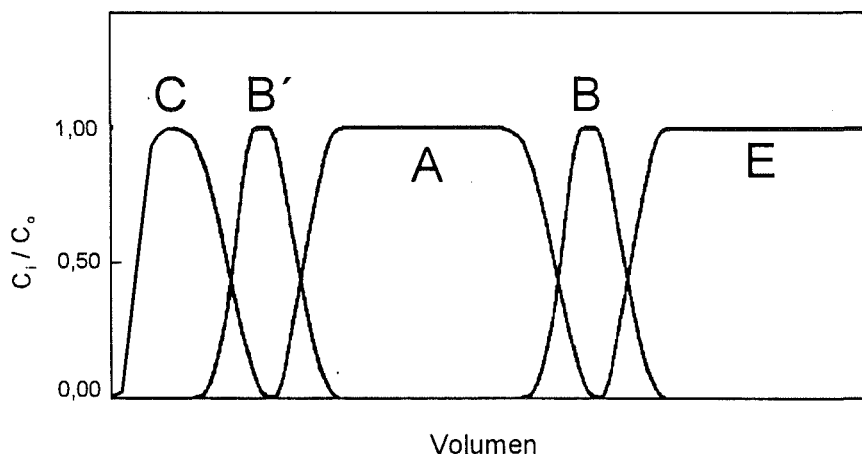
Esta técnica está basada en la combinación en paralelo de la separación frontal y de la separación frontal inversa. Su principal aplicación es la separación de tierras raras, siendo uno de los métodos más adecuados para la separación de mezclas multicomponentes de estos elementos.<sup>43</sup>

La cromatografía por desplazamiento permite la purificación de la sustancia **A** de impurezas más fuertemente y más débilmente adsorbidas (**B** y **B'** respectivamente), que se encuentren presentes en la disolución. En la Figura I.4. se muestra un esquema del proceso de separación mediante la cromatografía por desplazamiento.

El proceso de purificación consta de dos etapas. La primera etapa consiste en la carga de la resina, en forma inicial **C**, con la mezcla de **A**, **B** y **B'** que debe ser separada. La segunda etapa consiste en el desplazamiento de **A**, **B** y **B'** de la resina utilizando un eluyente **E**. Las condiciones necesarias para que este proceso pueda realizarse son las siguientes:

- 1ª etapa:  $\alpha_C^B > 1$ ,  $\alpha_C^A > 1$  y  $\alpha_C^{B'} > 1$ .
- 2ª etapa:  $\alpha_B^E > 1$ ,  $\alpha_A^E > 1$  y  $\alpha_{B'}^E > 1$ .

La cromatografía por desplazamiento es una de las técnicas de intercambio iónico más útiles para la separación de mezclas multicomponentes. Sin embargo, presenta ciertos inconvenientes que limitan las aplicaciones industriales de esta técnica. Especialmente, la necesidad de tiempos de proceso y columnas muy largas para la completa separación de los componentes de la mezcla, y la baja productividad del proceso de separación.



**Figura I.4.** Purificación de la sustancia **A** de las impurezas **B** y **B'**, más fuertemente y más débilmente adsorbidas respectivamente. El proceso se lleva a cabo utilizando una resina en forma inicial **C** y un eluyente **E**.

#### 4. Partición por Intercambio Iónico en Tándem.

Los inconvenientes anteriormente mencionados pueden evitarse utilizando una combinación secuencial de los procesos de separación frontal y separación frontal

inversa. A esta nueva técnica la hemos denominado partición por intercambio iónico en tándem.<sup>44</sup>

### **- *Procesos de Intercambio Iónico Ecológicamente Limpios***

Uno de los inconvenientes más importantes de la técnica de intercambio iónico, es la producción de residuos contaminantes. Dichos residuos consisten generalmente, en disoluciones de elevado contenido electrolítico producidas durante la etapa de regeneración de la resina. Se han desarrollado muchos procesos para intentar evitar o al menos minimizar estos problemas, por ejemplo realizando la operación contracorriente, la recirculación del regenerante no utilizado o la utilización de los residuos generados en otros procesos químicos.

Las ventajas de la regeneración en contracorriente son un menor consumo de regenerante y disolución de lavado y una menor producción de residuos contaminantes.<sup>43,45</sup> Los procesos denominados de regeneración económica se caracterizan por la utilización de cantidades de regenerante prácticamente estequiométricas, cuando el proceso lo permite y la utilización de reactivos baratos compatibles con el medio ambiente.

La recirculación del regenerante es otra alternativa que se emplea comúnmente para reducir el consumo de reactivos. La aplicación de este proceso requiere la eliminación de los iones que han sido eluidos durante el proceso de regeneración, antes de utilizar de nuevo el regenerante.

Los métodos anteriormente mencionados se incluyen dentro del grupo de técnicas de separación de intercambio iónico convencionales, que incluyen varias etapas: adsorción, elución y regeneración. Para llevar a cabo las dos últimas etapas se utilizan reactivos químicos auxiliares, los cuales provocan residuos contaminantes que deben ser eliminados.

Otra estrategia completamente diferente, consiste en la utilización de procesos de intercambio iónico sin reactivos auxiliares. Estos procesos están basados en cambios de parámetros intensivos como la presión, la temperatura u otro parámetro termodinámico, que estudiaremos más adelante.

### - Influencia de la Temperatura Sobre las Reacciones de Intercambio Iónico

La temperatura es una variable termodinámica intensiva que afecta tanto al equilibrio como a la cinética de las reacciones químicas. Partiendo de las relaciones fundamentales de la termodinámica<sup>46</sup> es posible relacionar la constante de equilibrio de una reacción,  $K$ , con la temperatura,  $T$ , según:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (16)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (17)$$

despejando  $\ln K_p$  y derivando respecto a la temperatura a presión constante se obtiene:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (18)$$

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (19)$$

a la expresión anterior se le denomina ecuación de van't Hoff que también puede escribirse:

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \quad (20)$$

Esta expresión nos indica que la representación de  $\ln K_p$  frente a  $1/T$  es una línea recta cuya pendiente nos permite calcular  $\Delta H^\circ$ . En el caso de una reacción endotérmica ( $\Delta H^\circ > 0$ ) se obtiene una recta de pendiente negativa, mientras que para una reacción exotérmica ( $\Delta H^\circ < 0$ ) la recta tiene pendiente positiva. Los calores de reacción obtenidos por este método<sup>47,48</sup> no son tan precisos como los determinados calorimétricamente,<sup>49-54</sup> pero su determinación es mucho más sencilla.

La ecuación de van't Hoff también puede escribirse en forma integrada. Si consideramos  $\Delta H^\circ$  independiente de la temperatura se obtiene la siguiente expresión:

$$\int_1^2 \partial \ln K_p = \frac{\Delta H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\partial T}{T^2} \quad (21)$$

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (22)$$

sin embargo, para intervalos de temperatura relativamente amplios, esta suposición no siempre es válida.

También las reacciones de intercambio iónico se ven influidas por las variables termodinámicas, entre ellas la temperatura. Un parámetro que se determina habitualmente en este tipo de reacciones es el coeficiente de separación en el equilibrio,  $\alpha$ , (ver ecu. 15). Si bien este factor no es un parámetro termodinámico, ya que depende de las condiciones experimentales, se puede relacionar con la constante de equilibrio de la reacción de intercambio iónico mediante la expresión:<sup>48,51</sup>

$$\log K = \int_0^1 \log \alpha(Y) \partial Y \quad (23)$$

donde Y representa la fracción equivalente del ion más fuertemente adsorbido en la fase resina.

El valor de  $\Delta H^\circ$  de la reacción de intercambio iónico, correspondiente al intercambio total de un ion por otro, se determina del siguiente modo:

$$\Delta H^\circ = \int_0^1 \Delta H_{ap} \partial Y \quad (24)$$

donde Y tiene el mismo significado que la ecuación anterior y  $\Delta H_{ap}$  es la entalpía aparente de la reacción<sup>50,55</sup> que depende de Y. Sustituyendo K por  $\alpha$  en la ecuación

de van't Hoff es posible determinar  $\Delta H_{ap}$  de la reacción de intercambio, conociendo la variación de  $\alpha$  con la temperatura, a partir de la ecuación:

$$\frac{\partial \ln \alpha}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = - \frac{\Delta H_{ap}}{RY} \quad (25)$$

Los sistemas más apropiados para llevar a cabo procesos de intercambio iónico basados en la temperatura son aquellos que presentan variaciones de entalpía elevadas. Los cambios de entalpía son mayores cuando se forma algún tipo de complejo en fase resina o acuosa, mientras que en el caso de los intercambiadores iónicos convencionales, que sólo presentan interacciones electrostáticas, esta variación acostumbra a ser poco importante.

La mayor parte de los estudios se han realizado en resinas sintéticas comerciales de diferentes tipos: sulfónicas,<sup>47,56</sup> carboxílicas<sup>57-60</sup> y quelatantes.<sup>57,59-61</sup>

En el caso de las resinas sulfónicas, las propiedades más importantes que se han observado para mezclas binarias son las siguientes:<sup>62</sup> el efecto de la temperatura sobre la selectividad es más grande para iones de distinta carga que para iones de igual carga; algunas veces la selectividad relativa se invierte con la temperatura; el aumento de la temperatura disminuye la adsorción de los iones monovalentes y aumenta la adsorción de los polivalentes.

Por otro lado, se ha observado que la influencia de la temperatura sobre la selectividad de la resina es mayor en el caso de las resinas carboxílicas que para las sulfónicas.<sup>57,60</sup>

También se ha estudiado la variación de la selectividad de la resina en función de la temperatura para diversas mezclas de metales alcalinos y alcalino-térreos, y la posibilidad de separar mezclas de dichos iones utilizando resinas carboxílicas.

### **- Procesos de Intercambio Iónico Termodependientes**

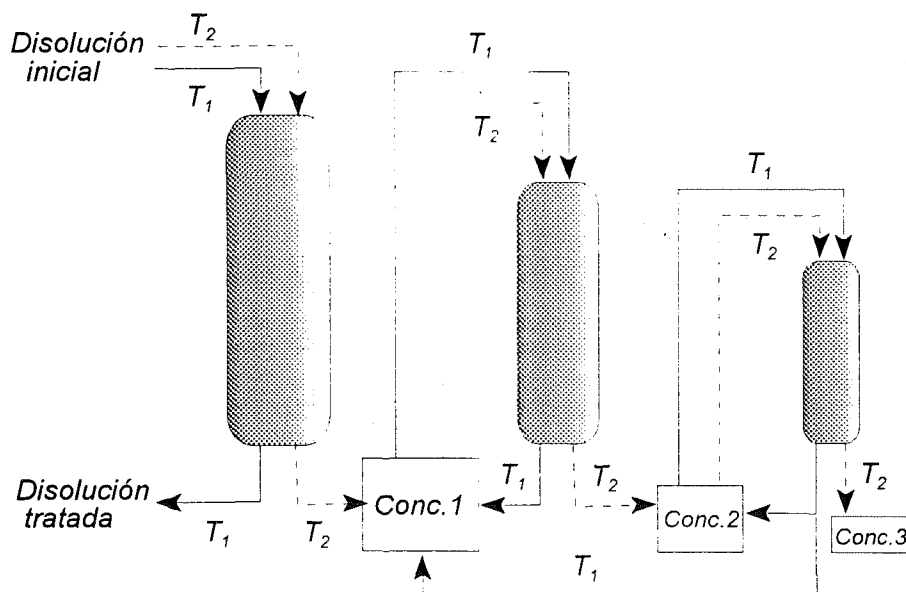
Existen un grupo de técnicas de intercambio iónico basadas en la dependencia de la selectividad de la resina con algún parámetro termodinámico intensivo, como

puede ser la temperatura, la presión, el pH, etc. Estos procesos se caracterizan porque la separación se lleva a cabo sin necesidad de reactivos auxiliares, con lo cual se evita total o parcialmente la etapa de regeneración de la resina. Este tipo de procesos forman parte del grupo de tecnologías limpias, ya que prácticamente no producen residuos contaminantes.

Los procesos termodependientes se clasifican en:

### 1. Procesos de Intercambio Iónico a Temperatura Dual.<sup>1,43,61</sup> (Dual-Temperature Ion-Exchange Process)

Es un proceso de separación basado en los cambios de selectividad de la resina al cambiar la temperatura. Esta técnica consiste en pasar la disolución a tratar a través de un lecho fijo de resina a una determinada temperatura  $T_1$  hasta alcanzar el equilibrio. Posteriormente la misma disolución se pasa a través de la resina a una temperatura diferente  $T_2$ . De este modo se produce la desorción de una de las especies y la adsorción de otra, con lo que se obtiene una disolución concentrada en uno de los componentes y empobrecida en otro. La efectividad de este método depende de las diferencias entre  $\alpha_2$  y  $\alpha_1$  a las diferentes temperaturas.



**Figura I.5.** Esquema de un proceso de intercambio iónico a temperatura dual de múltiples etapas. La línea continua representa la etapa de carga a  $T_1$  y la línea discontinua la etapa de elución a  $T_2$ .

Este método puede extenderse a un proceso de múltiples etapas, utilizando una cascada de columnas de lecho fijo conectadas en serie (ver Figura I.5.), aumentándose así la eficacia del proceso.

## 2. Bombeo Paramétrico.<sup>43,62-64</sup> (Parametric Pumping)

El bombeo paramétrico es un proceso de separación dinámico basado en diferencias de adsorción causadas por el cambio cíclico de una variable termodinámica (temperatura, presión, pH). Este tipo de procesos se utilizan normalmente para la purificación rápida de pequeños volúmenes de disolución.

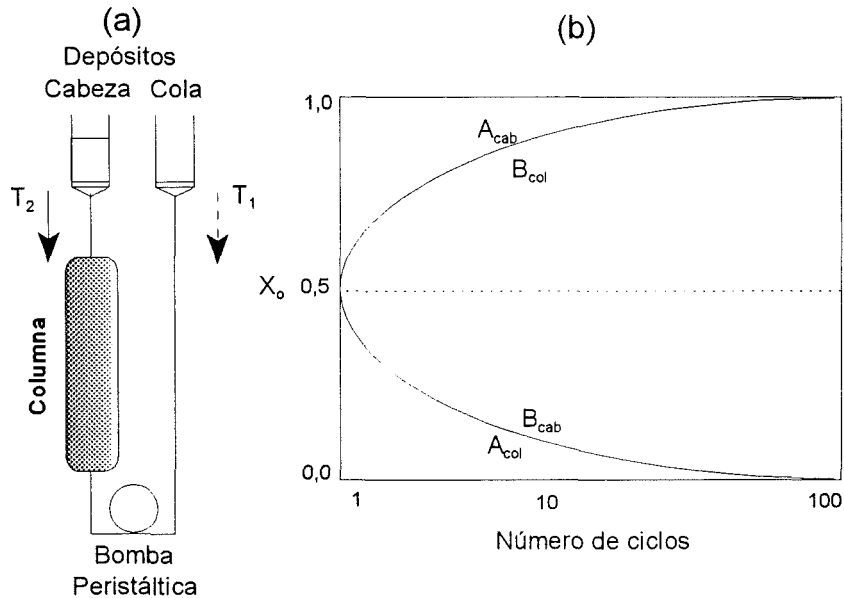
En el caso del bombeo paramétrico térmico el adsorbente es un lecho fijo de resina y cuando cambia la temperatura se invierte el sentido del flujo, de manera que la disolución se mueve en sentido ascendente a elevada temperatura y descendente a baja temperatura. En el semi-ciclo caliente ( $T_1$ ) una de las especies es parcialmente desorbida, por lo que se obtiene una disolución concentrada en dicha especie y empobrecida en otra respecto a la disolución inicial. En el semi-ciclo frío ( $T_2$ ) tiene lugar el proceso contrario. El proceso se repite cíclicamente, de modo que uno de los componentes se concentra en el depósito de cabeza de columna y el otro en el depósito de cola, hasta alcanzar un estado estacionario en el cual no se producen más cambios (ver Figura I.6. (a) y (b)).

Los primeros estudios se llevaron a cabo utilizando resinas sulfónicas, que se caracterizan por una débil dependencia de la selectividad con la temperatura, de modo que eran necesarios numerosos ciclos para alcanzar un elevado nivel de pureza. Estos procesos se han mostrado eficaces en la separación de mezclas de cobre y plata procedentes de procesos hidrometalúrgicos utilizando resinas sulfónicas.<sup>65</sup> También se han realizado estudios de separación de mezclas binarias de calcio y potasio utilizando el mismo tipo de resinas.<sup>66</sup>

Por otro lado, se han llevado a cabo procesos de purificación de disoluciones de metales alcalinos de trazas de calcio utilizando resinas del tipo carboxílico. Estos estudios han demostrado que es posible conseguir una elevada pureza en un reducido número de ciclos.<sup>57,60</sup>



Estudios posteriores han demostrado la aplicabilidad de esta técnica a procesos de separación y purificación de otro tipo de sustancias como aminoácidos,<sup>67</sup> disoluciones fenólicas,<sup>68</sup> etc.

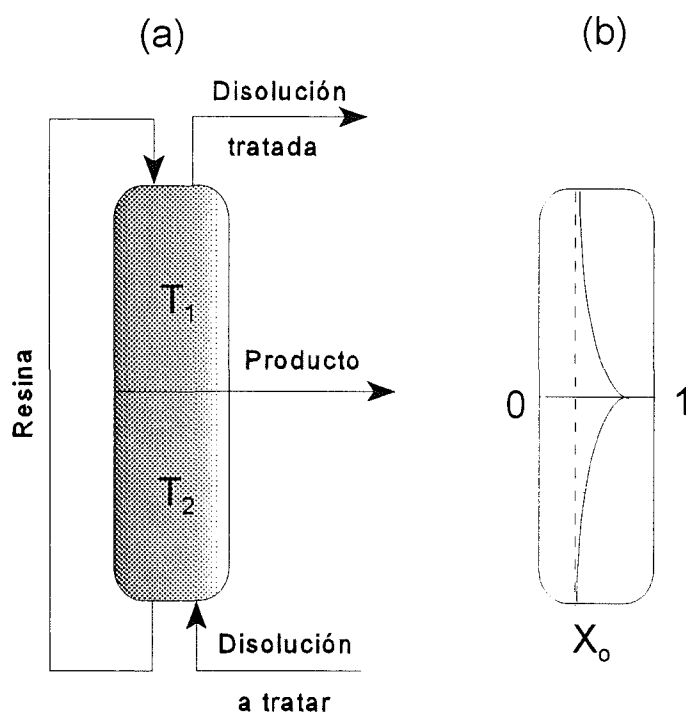


**Figura 1.6.** (a) Esquema del sistema empleado en el proceso de bombeo paramétrico. (b) Fracción molar de las especies A y B en la cabeza y cola de la columna versus número de ciclos.

### 3. Partición por Intercambio Iónico Térmico.<sup>45</sup> (Thermal Ion-Exchange Fractionation)

Esta técnica, a diferencia de las anteriores, se lleva a cabo en contracorriente y con lecho de resina móvil. Se utiliza para mejorar el proceso de separación cuando la dependencia de la selectividad con la temperatura es débil. El proceso se realiza en continuo utilizando una columna con dos secciones operando a diferente temperatura. La disolución se mueve en sentido ascendente mientras que la resina, que es recirculada mediante una bomba, se mueve en sentido descendente.

Esta técnica se ha mostrado útil para la separación de mezclas binarias (calcio y potasio) y ternarias (hierro, cobre y protones).<sup>69</sup>

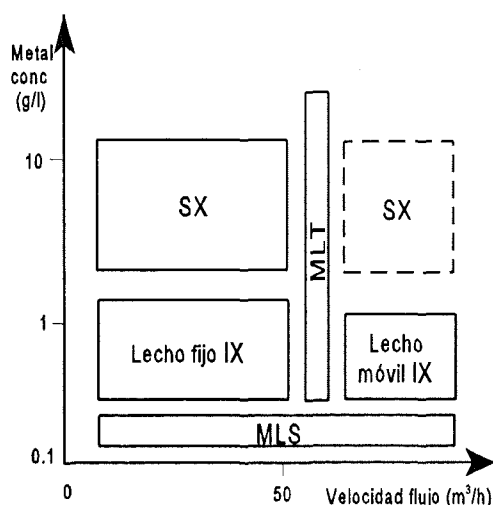


**Figura I.7.** (a) Esquema de columna de intercambio iónico en contracorriente, con dos secciones operando a distinta temperatura, utilizada en los procesos de partición por intercambio iónico térmico. (b) Distribución de la composición a lo largo de la columna.

### I.2.5. APLICABILIDAD DE LAS DIFERENTES TÉCNICAS DE SEPARACIÓN

En general las diferentes técnicas de separación son competitivas y cada una de ellas tiene su propio rango de aplicabilidad según múltiples aspectos: tecnológicos, económicos, ecológicos, etc. Entre los múltiples parámetros que determinan el rango de aplicabilidad de un proceso, destacan principalmente la concentración de metal y el caudal del efluente a tratar.<sup>70</sup> En la Figura I.8. se muestra un esquema bidimensional del rango de aplicabilidad de los diferentes procesos de separación, representando el logaritmo de la concentración de metal frente al caudal del efluente a tratar.

En dicha figura se observa que la extracción líquido-líquido es competitiva para el tratamiento de efluentes con caudales bajos y concentración de metal relativamente elevada. Esta técnica ofrece alta selectividad y bajo gasto de reactivos pero los costes de operación son elevados a caudales altos.



**Figura I.8.** Esquema del rango de aplicabilidad de las diferentes técnicas de separación. Intercambio iónico IX, Extracción con disolvente SX, Membrana líquida tensioactiva MLT, y Membrana líquida soportada MLS.

La técnica de intercambio iónico es más adecuada para el tratamiento de efluentes con bajo contenido metálico y elevado caudal. Esta técnica se caracteriza por un buen rendimiento en la concentración de iones metálicos de disoluciones diluidas con buena selectividad.

La técnica de membranas líquidas puede adaptarse a diferentes caudales y concentraciones ofreciendo bajos costes y buena selectividad. Sin embargo, presenta algunos inconvenientes especialmente relacionados con la inestabilidad de la membrana, el riesgo de obturación, etc. que deben ser mejorados.

### I.3. EXTRACCIÓN DE MINERALES DEL AGUA DE MAR

Anteriormente hemos visto que los océanos constituyen una fuente prácticamente inagotable de recursos minerales. A continuación estudiaremos los aspectos económicos y tecnológicos más importantes relativos a la extracción de minerales del agua de mar. Centraremos nuestra atención en la técnica de intercambio iónico y en la extracción de magnesio, dado que forman parte de los objetivos de los estudios recogidos en la presente memoria.

### I.3.1. TÉCNICAS PARA LA EXTRACCIÓN DE MINERALES DEL AGUA DE MAR

La extracción de minerales del agua de mar puede llevarse a cabo aplicando diferentes técnicas: evaporación, destilación, electrodiálisis, precipitación, extracción con disolventes, intercambio iónico, etc.

Las características generales de las técnicas más frecuentemente utilizadas son las siguientes:

#### **- Evaporación**

El mineral que se extrae en mayor cantidad del agua de mar por esta técnica es el cloruro sódico. En la actualidad se producen por evaporación unos seis millones de toneladas anuales de sal común a partir del agua de mar.<sup>2</sup> Cuando el agua de mar se evapora, varias sales disueltas comienzan a precipitar según su solubilidad. En primer lugar lo hace el sulfato cálcico, posteriormente la disolución se concentra hasta que el cloruro sódico precipita y finalmente precipitan las sales de magnesio. La salmuera obtenida puede ser posteriormente procesada para la extracción de bromuro y otras sales.

#### **- Destilación**

Un método clásico de extracción de minerales del agua de mar es la destilación y sus múltiples variantes tecnológicas.<sup>6</sup> La destilación es una de las técnicas de desalinización a gran escala más importantes y se utiliza para la obtención de agua potable y cloruro sódico. El inconveniente más importante de esta técnica es que requiere un gasto de energía muy importante para pasar el agua del estado líquido al gaseoso.

#### **- Electrodiálisis**

Esta técnica consiste en el transporte de iones a través de membranas permeables a dichos iones mediante la aplicación de un campo eléctrico. Dado que el gasto de energía depende de la concentración del electrólito, esta técnica resulta

más adecuada para el tratamiento de aguas salobres menos concentradas que el agua de mar. De todos modos, la electrodiálisis se utiliza actualmente para concentrar el cloruro sódico a 200 g/l antes de la evaporación. Anualmente se producen en Japón más de 350.000 toneladas de sal común mediante esta técnica.<sup>71</sup> La clave de estos procesos se encuentra en el descubrimiento de membranas de bajo coste y elevada conductividad, con permeabilidad preferente a los iones monovalentes.

### **- Precipitación**

Es posible extraer metales y otras especies del agua de mar mediante la utilización de algún reactivo precipitante. Un ejemplo es la obtención de bromuro del agua de mar por precipitación con anilina y cloruro, formándose la especie insoluble tribromoanilina. Las condiciones del emplazamiento de la planta de extracción de bromuro son críticas. Se debe evitar la dilución del agua de mar y la contaminación por compuestos orgánicos, la salinidad debe ser elevada y uniforme, y la temperatura relativamente alta.<sup>2</sup>

Existen varios procesos para la obtención de potasio del agua de mar utilizando diferentes agentes precipitantes como pueden ser: tiosulfatos, percloratos o bien fluoruros de boro, silicio y titanio. Existe un método alternativo que utiliza dipicrilamina (DPA) como precipitante.<sup>1</sup> El tratamiento de la sal precipitada con ácido nítrico conduce a la formación de nitrato potásico, valioso fertilizante, y a la recuperación del DPA.

### **- Extracción con Disolventes<sup>1</sup>**

La técnica de extracción con disolventes se utiliza raramente para la extracción de minerales del agua de mar. Un ejemplo es la extracción de litio con alcoholes primarios de cadena corta C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> y cetonas alifáticas C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>. El isobutanol parece ser el más efectivo, pero los coeficientes de separación del litio respecto a magnesio, sodio y potasio no son suficientemente elevados. El método más interesante utiliza una mezcla de ciclohexano con fenolfluoroacetona y trioctiloxifosfina. La

reextracción con ácido clorhídrico y la precipitación del litio con fosfato potásico permite obtener una pureza superior al 95%.

### **- Intercambio iónico<sup>1</sup>**

Los estudios realizados en los últimos años han demostrado que la técnica de intercambio iónico es una de las más efectivas y prometedoras para la extracción de minerales del agua de mar. A continuación veremos algunas de las aplicaciones de esta técnica:

Se han propuesto varios adsorbentes inorgánicos para la extracción de potasio del agua de mar, los más interesantes son los basados en fosfato de circonio, polifosfatos de hierro o aluminio, fosfomolibdatos de tungsteno o circonio, etc. También son interesantes los adsorbentes naturales como las zeolitas que se caracterizan por su bajo coste, estabilidad físico-química y posibilidad de extraer otros elementos como estroncio o rubidio.<sup>72</sup>

Por otro lado, se han llevado a cabo estudios de extracción de litio del agua de mar utilizando diferentes tipos de adsorbentes orgánicos e inorgánicos.<sup>1</sup> Existen adsorbentes basados en compuestos de estaño y antimonio muy selectivos a este metal. Otros adsorbentes inorgánicos consisten en dióxidos de titanio, circonio, y mezclas de titanio y otros metales como hierro, cromo o magnesio. Estos adsorbentes no se utilizan para la extracción directa de litio, pero se emplean en los procesos de refinado y purificación de concentrados de este metal. Los adsorbentes que parecen más efectivos para la extracción directa de litio del agua de mar son intercambiadores catiónicos basados en óxidos de manganeso y magnesio.

También se han llevado a cabo numerosas pruebas sobre la posibilidad de extraer uranio del agua de mar mediante la técnica de intercambio iónico.<sup>42,73</sup> Se han estudiado adsorbentes basados en óxidos de titanio, resinas de poli(acrilamidoxima), etc. Estas últimas han demostrado ser las más interesantes aunque no se aplican todavía a escala industrial, especialmente debido a problemas relacionados con la cinética de la elución y la pérdida de capacidad.

En conclusión, podemos decir que la técnica de intercambio iónico, especialmente en su versión en contracorriente, parece ser una de las más adecuadas para la extracción de minerales del agua de mar en las condiciones de un elevado caudal necesario para el tratamiento de enormes cantidades de efluente.

### **I.3.2. ASPECTOS ECONÓMICOS Y TECNOLÓGICOS DE LA EXTRACCIÓN DE MINERALES DEL AGUA DE MAR MEDIANTE LA TÉCNICA DE INTERCAMBIO IÓNICO**

En el caso de la técnica de intercambio iónico los factores más importantes que deben ser tomados en consideración son: la selección de los minerales a extraer, la reducción del gasto de intercambiadores iónicos, adsorbentes y reactivos, y la reducción del consumo energético.

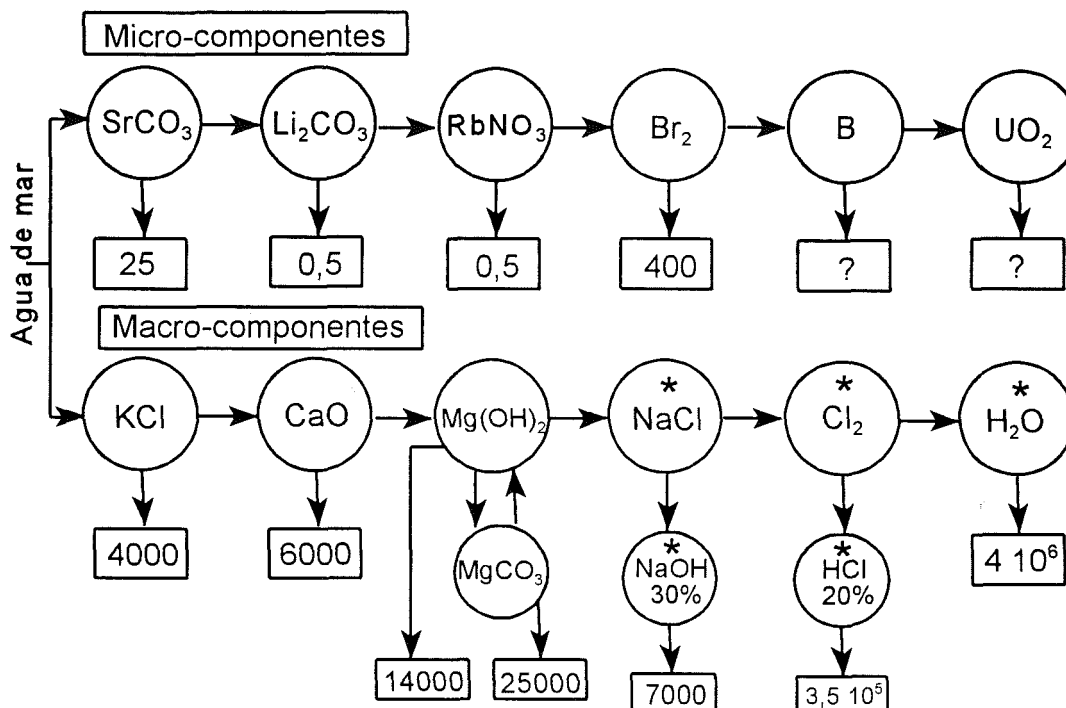
#### ***- Selección de los Elementos a Extraer***

La extracción de minerales del agua de mar es económicamente competitiva respecto a las fuentes minerales terrestres. De acuerdo con las últimas estimaciones, los elementos que podrían ser extraídos del mar de un modo económicamente rentable son: sodio, potasio, magnesio, calcio, estroncio, cloro, bromo, boro y fósforo, dada su presencia prácticamente ilimitada en el océano (ver Tabla I.1.). Con la mejora de las respectivas tecnologías se espera que en un futuro próximo también sea económicamente rentable la extracción de los siguientes elementos: litio, rubidio, uranio, vanadio, y molibdeno.

Un beneficio adicional de estos procesos es la obtención de agua potable como subproducto. Esto último es muy importante para aquellos países que poseen limitados recursos de agua potable como Israel, Arabia Saudí, etc.

En la Figura I.9. se muestra un esquema de la producción de una hipotética planta para la extracción de minerales del agua de mar que operase con un caudal de 1.000 m<sup>3</sup>/h. Las cantidades de cada componente vienen dadas en toneladas por

año. Las estimaciones presentadas en la siguiente figura se basan en los estudios realizados en una planta piloto de la isla Sakhalin (Rusia).<sup>1</sup>



**Figura I.9.** Esquema de la extracción de minerales del agua de mar. Las cantidades de cada componente vienen dadas en toneladas por año, considerando una planta capaz de tratar 1.000 m<sup>3</sup>/h. (\*) Productos que pueden ser parcialmente utilizados como reactivos en el proceso.

### - Reducción del Gasto de Intercambiadores Iónicos, Adsorbentes y Reactivos

Una primera estrategia consiste en la utilización de adsorbentes muy selectivos para la extracción de minerales valiosos del agua de mar. El atractivo de este tipo de procesos consiste en la posibilidad de extracción de algunos metales del mar sin ningún tipo de tratamiento previo y en una única etapa. Algunas aplicaciones son la extracción de metales tóxicos, por ejemplo mercurio en Japón, o la extracción de metales estratégicos como uranio.<sup>42,73</sup>

Otra estrategia diferente, consiste en el desarrollo de tecnologías en varias etapas.<sup>1</sup> En una primera etapa se utilizan adsorbentes económicos pero de limitada selectividad, por ejemplo zeolitas. El uso de adsorbentes de coste reducido permite



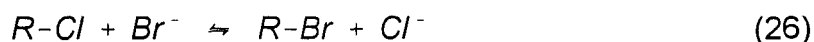
la utilización de grandes cantidades de estos en la etapa de preconcentración. Los elementos adsorbidos son eluidos durante la etapa de regeneración en volúmenes entre 100 y 1.000 veces menores. En la etapa siguiente, esta disolución es concentrada y los elementos deseados extraídos utilizando intercambiadores iónicos convencionales o altamente selectivos. Esta estrategia permite el desarrollo de una tecnología más flexible y fácilmente adaptable a las demandas del mercado.

Por otro lado, es posible el ahorro total o parcial de reactivos aplicando procesos de intercambio iónico termodependientes. Estos procesos son el bombeo paramétrico, intercambio iónico a temperatura dual y técnicas relacionadas.

Una aplicación de procesos termodependientes para la extracción de minerales del agua de mar es la extracción de potasio mediante zeolitas del tipo clinoptilolita.<sup>1</sup> La dependencia de la selectividad con la temperatura de este tipo de zeolitas es elevada lo que permite aplicar este tipo de procesos. La adsorción de los iones potasio es entre 2,5 y 3 veces mayor a 20°C que a 50-75°C, mientras que el comportamiento de los iones calcio y magnesio es el opuesto. De acuerdo con lo anterior, se pasa agua de mar a temperatura ambiente a través del lecho de zeolita hasta alcanzar el equilibrio. El posterior paso de agua de mar caliente conduce a la elución de los iones potasio, mientras que los iones calcio y magnesio son adsorbidos. La sucesiva repetición de estos ciclos tiene como resultado una disolución con una concentración de 25-30 g/l de cloruro potásico y una apreciable disminución de la concentración del resto de iones metálicos. Una variante muy interesante del proceso anterior consiste en la producción de zeolitas en forma potásica que pueden ser utilizadas como fertilizantes. Esta zeolita natural contiene potasio entre un 7-8% de su peso y constituye un valioso fertilizante libre de componentes nocivos para la agricultura, como por ejemplo cloruros, de prolongada acción y neutralizante de los suelos ácidos.

La mayor parte de los procesos de intercambio iónico de este tipo se aplican a la extracción de iones metálicos del agua de mar. Sin embargo, también permiten la extracción de otros compuestos como pueden ser aniones. Un ejemplo es la extracción de bromuro del agua de mar.<sup>1</sup> El proceso tiene lugar en una columna en

contracorriente con dos secciones operando a diferente temperatura,  $T_1$  y  $T_2$  (ver Figura I.7). El agua de mar se mueve en sentido ascendente y en contracorriente al intercambiador iónico. La reacción de intercambio iónico que tiene lugar es la siguiente:



y el coeficiente de separación en el equilibrio,  $\alpha_{Cl}^{Br}$ , se calcula según la ecuación 15. En la sección 2 de la columna, que opera a  $T_2$  (donde  $T_2 > T_1$  y  $\alpha_2 < \alpha_1$ ), tiene lugar un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda por lo que la disolución se enriquece en bromuro (en un factor de dos) y empobrece en cloruro y sulfato. Se puede recoger esta disolución enriquecida en bromuro en la frontera entre las dos secciones de la columna. La resina regenerada es capaz de adsorber más bromuro del agua de mar fría en la sección 1 de la columna. La extensión a un proceso de múltiples etapas (ver Figura I.5) permite obtener una disolución con una concentración de bromuro del orden de 3-5 g/l.

Por otro lado, la técnica de bombeo paramétrico se aplica a procesos en continuo de desalinización del agua de mar utilizando resinas bifuncionales.<sup>74</sup>

Una variedad de bombeo paramétrico consiste en la combinación de la técnica de intercambio iónico con otras técnicas como pueden ser la evaporación, ósmosis inversa, electrodiálisis, etc. Una aplicación a escala industrial o semi-industrial es la reducción de la dureza del agua de mar mediante la técnica de intercambio iónico previa al proceso de evaporación.<sup>62,75</sup> La solubilidad del sulfato cálcico disminuye con la temperatura aumentando la tendencia a depositarse incrustaciones de esta sustancia en el evaporador. Los compuestos que forman incrustaciones deben ser eliminados previamente, en caso contrario, la temperatura de funcionamiento del evaporador puede quedar limitada hasta niveles no rentables económicamente. La reducción de la dureza del agua de mar se puede llevar a cabo eliminando los iones sulfato o calcio con intercambiadores aniónicos o catiónicos respectivamente. El proceso se realiza normalmente eliminando los iones calcio y utilizando la salmuera obtenida en la etapa de evaporación, que contiene principalmente sodio, para llevar

a cabo la regeneración de la resina, debido al desplazamiento del intercambio a elevadas concentraciones de cloruro sódico. Otro parámetro que influye en el proceso es la temperatura. El calcio se adsorbe más fuertemente a elevada temperatura, por lo que el agua de mar se calienta antes de pasar a través de la resina para favorecer su adsorción. Posteriormente, la salmuera obtenida se enfría antes de la etapa de regeneración de la resina para favorecer la elución del calcio.

### **- Reducción del Gasto Energético**

Las centrales térmicas de muchos países costeros como USA, Israel, Rusia, etc. utilizan agua de mar para la refrigeración de la turbina. El caudal de agua de mar bombeada a través del circuito de refrigeración de dichas centrales térmicas es de varias decenas de miles de metros cúbicos por hora. Es posible la utilización de esta agua de mar generalmente desaprovechada para la extracción de minerales en un proceso en continuo. De este modo, se podría ahorrar el gasto energético que supone el bombeo del agua de mar a través del sistema de extracción del mineral que puede constituir más del 50% del gasto eléctrico total del proceso.

Similares razonamientos pueden aplicarse a la instalación de plantas para la extracción de minerales del agua de mar acopladas a plantas de desalinización ya existentes.

### **I.3.3. EXTRACCIÓN DE MAGNESIO DEL AGUA DE MAR**

El magnesio es el metal estructural más ligero disponible y se utiliza en una amplia variedad de aplicaciones industriales en las que se requiere ligereza y resistencia.<sup>76</sup>

El contenido total de magnesio en los océanos se estima en  $2,1 \times 10^{15}$  Tn (ver Tabla I.1) y representa la sexta parte de los compuestos disueltos en el agua de mar. En la actualidad más del 25% de la producción total de magnesio proviene de fuentes hidrominerales (océanos, salmueras, lagos salados, etc.) y continua aumentando. En la Tabla I.6. se muestra la producción anual de magnesio en diferentes países procedente de este tipo de fuentes.<sup>1</sup>

**Tabla I.6.** Producción anual de magnesio (1986) en diferentes países a partir de fuentes hidrominerales.

País	Producción de Mg (Millones Tn)	Nº de Plantas
USA	750	8
Japón	513	7
Gran Bretaña	250	1
Italia	217	2
Noruega	120	1
Irlanda	75	1
Méjico	54	1
Israel	50	1
Canada	30	1

El hecho de que la extracción de magnesio de fuentes hidrominerales continúe aumentando, a pesar de que su concentración en el agua de mar es 300 veces inferior a la de los minerales terrestres (magnesitas), demuestra las ventajas de la utilización de este tipo de fuentes para la extracción de magnesio.

#### **- Métodos Tradicionales**

Las primeras plantas para la extracción de magnesio del agua de mar se instalaron en Inglaterra y en USA durante la segunda guerra mundial.<sup>2,3,6</sup> La tecnología que utilizan estas plantas es muy simple, consiste en la mezcla del agua de mar con una suspensión de hidróxido cálcico en depósitos especiales. La suspensión de hidróxido de magnesio obtenida es filtrada y tratada con ácido clorhídrico para convertirla en cloruro de magnesio. El calcio se elimina por precipitación en forma de sulfato cálcico añadiendo sulfato de magnesio. Una vez filtrado, el cloruro de magnesio es concentrado, secado y finalmente reducido electrolíticamente a magnesio metálico (99,8% pureza). El magnesio se extrae del agua mar con una eficiencia entre 85-90%. Técnicamente es posible conseguir porcentajes de recuperación más elevados, pero el coste del proceso de extracción aumenta rápidamente cuando se intenta superar el 90% de recuperación. Los factores a considerar para decidir la ubicación de las plantas de extracción de magnesio no son tan críticos como en el caso de los bromuros. Los factores más

importantes que deben tenerse en cuenta son la disponibilidad de hidróxido cálcico, combustible y electricidad baratos.

### **- Métodos de Intercambio Iónico**

Los métodos tradicionales para la extracción de magnesio del agua de mar, a pesar de que son rentables económicamente, no satisfacen las crecientes restricciones ecológicas. Por este motivo, en las últimas décadas se han desarrollado tecnologías limpias, destacando entre ellas las basadas en procesos de intercambio iónico.

Uno de los métodos de extracción de magnesio del agua de mar que se desarrollaron primero utiliza intercambiadores catiónicos fuertes tipo Dowex 50 (resina sulfónica).<sup>1</sup> El proceso consiste en pasar agua de mar a través del lecho de resina en forma sódica. La elución del magnesio y regeneración de la resina se lleva a cabo en una única etapa utilizando una disolución concentrada de cloruro sódico. El cloruro de magnesio es extraído selectivamente de esta disolución con un extractante orgánico insoluble en agua (diamina). Las desventajas de este método es la baja selectividad y capacidad que muestran las resinas sulfónicas para el magnesio en el agua de mar. Por otro lado, el extractante orgánico contamina gradualmente la resina pudiendo pasar al agua de mar.

Se han desarrollado adsorbentes más selectivos para el magnesio, por ejemplo intercambiadores aniónicos fuertes macroporosos con microcristales de  $MgX_2 \cdot 2Al(OH)_3$  (donde X=halógeno) dispersos en los poros. Otros tipos son adsorbentes inorgánicos basados en titanil-oxalato cálcico.<sup>1</sup> Estos materiales no se utilizan habitualmente ni se encuentran comercialmente disponibles todavía.

Algunos estudios han demostrado que es posible la extracción y separación de magnesio del agua de mar utilizando resinas del tipo Dowex 50 W-X8, Chelex 100 y Amberlita IRC-50 y ácido etilenglicol-bis(2-aminoetileter) tetraacético (EGTA) como agente complejante.<sup>77</sup>

Recientemente, se han desarrollado procesos para la extracción de magnesio del agua de mar utilizando resinas carboxílicas. Este tipo de intercambiadores

iónicos pueden utilizarse efectivamente para la extracción de magnesio dada su elevada capacidad y selectividad para iones divalentes. Sin embargo, la aplicación efectiva de este tipo de intercambiadores iónicos requiere la eliminación previa de los iones calcio. La eliminación selectiva de dichos iones puede conseguirse utilizando dos tipos de adsorbentes diferentes. El primer tipo consiste en intercambiadores catiónicos supersulfonados que contienen 1,5 grupos sulfónicos por anillo bencénico. Este tipo de intercambiadores iónicos son altamente selectivos al calcio.<sup>78</sup>

La descalcificación del agua de mar puede llevarse a cabo de un modo mucho más económico utilizando zeolitas modificadas combinadas con zeolitas naturales del tipo clinoptilolita. De acuerdo con lo anterior, el agua de mar, una vez que el calcio ha sido eliminado mediante zeolitas, se pasa a través de un sistema de tres columnas en contracorriente que contienen resina carboxílica (KB-4).<sup>1,79</sup> La adsorción de magnesio se lleva a cabo en la primera columna. Una parte de la resina cargada se dirige a la columna de desorción, donde la resina se trata con HCl para eluir el magnesio. Posteriormente, la resina es conducida a una tercera columna donde tiene lugar su regeneración con NaOH. Finalmente, la resina regenerada es retornada a la columna de adsorción. A pesar de la elevada eficacia del proceso y de la pureza del magnesio obtenido, el proceso solo es económicamente rentable cuando los reactivos auxiliares necesarios son accesibles a un precio económico.

Es posible extraer el magnesio del agua de mar de un modo más económico y efectivo aplicando el efecto de la supersaturación isotérmica de las disoluciones de carbonato de magnesio en el lecho de resina.<sup>79</sup> Este efecto se observa durante la elución de una resina carboxílica (KB-4 y KB-4P2) en forma  $Mg^{2+}-Na^+$  con una mezcla de carbonato y bicarbonato de sodio. Durante el proceso de elución y regeneración de la resina, a la forma sódica inicial, se produce la efectiva desorción del magnesio. Sin embargo, no se produce la prevista precipitación de carbonato de magnesio en el lecho de resina, sino que permanece en disolución durante largo tiempo con una concentración de 0,5 N (con un grado de supersaturación de

aproximadamente 5). A la salida de la columna el producto cristaliza espontáneamente formándose cristales puros de nesquegonita ( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) que pueden ser fácilmente separados del líquido sobrenadante. A diferencia de la magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ), los cristales de nesquegonita están libres de calcio por lo que el magnesio obtenido presenta una elevada pureza.

### **I.4. EXTRACCIÓN Y RECUPERACIÓN DE METALES DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES Y NATURALES**

Con la llegada de la industrialización y como resultado de la gran variedad de procesos industriales, se están produciendo aguas residuales de muy diversos tipos que requieren tratamientos cada vez más complejos, tratamientos que se están desarrollando de forma progresiva.

En el caso de la contaminación producida por la presencia de compuestos inorgánicos, destacan por su especial importancia los iones de metales pesados: mercurio, cobre, zinc, níquel, cromo, plomo, cadmio, etc. Su presencia, incluso en pequeñas cantidades, puede causar serios problemas al medio ambiente.

Las tecnologías que se aplican comúnmente para el tratamiento de efluentes con elevado contenido metálico, se pueden clasificar en dos grupos: tratamientos convencionales y tratamientos de recuperación. Los tratamientos convencionales, como puede ser la precipitación, son poco selectivos y generan un residuo altamente contaminante que debe ser aislado. Por otro lado, los tratamientos de recuperación como: intercambio iónico, extracción con disolventes, electrólisis, etc. tienen como objetivo la recuperación selectiva de las diferentes especies metálicas.<sup>12</sup>

Generalmente, la elección entre las diferentes tecnologías disponibles se basan en consideraciones económicas a corto o medio plazo (entre 1 y 10 años). Son varios los factores que favorecen cada vez más la aplicación de los tratamientos de recuperación, a pesar de requerir mayor inversión inicial y presentar costes de operación generalmente más elevados. Por un lado, el aumento del precio de las materias primas debido a la disminución de las reservas de minerales. Por otro

lado, el aumento de los riesgos ecológicos que comporta la acumulación de residuos procedentes de los tratamientos convencionales.

La razón por la que los metales no han sido tradicionalmente recuperados es muy simple, el coste de recuperación del metal no es competitivo con su precio en el mercado. Sin embargo, las tecnologías de recuperación pueden ser competitivas si tenemos en cuenta el ahorro en materias primas y energía<sup>80</sup> que supone su recuperación y el ahorro de no tener que aislar los residuos generados.

### I.4.1. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES

El objetivo de cualquier tratamiento de aguas residuales consiste en adecuar las características físico-químicas del efluente, de modo que se cumpla la normativa vigente sobre aguas residuales y minimizar, de esta forma, su efecto nocivo sobre el medio ambiente.

Las técnicas más frecuentemente utilizadas para el tratamiento de aguas residuales industriales y naturales con elevado contenido metálico se muestran en la Tabla I.7, a continuación las estudiaremos brevemente.

**Tabla I.7.** Procesos más adecuados para el tratamiento de aguas residuales con elevado contenido metálico.

Tratamientos de Recuperación	Tratamientos Convencionales
Adsorción con Carbón	Precipitación/Filtración
Electrólisis	Evaporación
Separación con Membranas	-----
Cristalización/Congelación	-----
Extracción con Disolventes	-----
Intercambio Iónico	-----

#### **- Adsorción con Carbón y Carbón Activo<sup>81</sup>**

Algunas variedades de carbón han demostrado ser buenos adsorbentes de metales. El carbón sin tratar es capaz de adsorber hasta un 15% de su peso de cobre o níquel, un 36% de plata y un 46% de plomo. Los metales que pueden ser



adsorbidos de los efluentes son: zinc, plomo, cobre, aluminio, hierro, mercurio, germanio, cadmio, uranio, plata, níquel, cobalto, galio, manganeso, antimonio, vanadio y cromo, y también algunos aniones como cianuros de plata y oro. En disoluciones que contienen hasta 1 g/l es posible eliminar más del 99% de los metales presentes en la disolución. Los metales pueden ser eluidos del carbón con ácido y el adsorbente regenerado con cal.

Otro adsorbente que puede utilizarse para la recuperación de una amplia variedad de contaminantes, tanto compuestos orgánicos como inorgánicos, es el carbón activo. Esta técnica se utiliza más frecuentemente para la eliminación de compuestos orgánicos, especialmente en disoluciones acuosas producidas en los procesos de extracción con disolventes. También se ha utilizado para la eliminación y recuperación de algunas especies inorgánicas como trazas de oro, molibdeno, indio, etc. de disoluciones acuosas. Por otro lado, se ha investigado la posibilidad de eliminar arsénico de las aguas residuales mediante esta técnica.

El proceso de adsorción con carbón activo es relativamente poco específico y menos efectivo que el intercambio iónico. Este proceso es reversible y se puede reutilizar el carbón activo una vez que ha sido regenerado. En el caso de residuos orgánicos, normalmente la regeneración del adsorbente y la eliminación de los contaminantes se lleva a cabo térmicamente. Cuando se desea concentrar y recuperar metales se utiliza una regeneración no destructiva. El proceso de adsorción tiene lugar a  $\text{pH}=6$  y la elución de los metales a  $\text{pH}=2$ .

### **- *Electrólisis***

La electrólisis está basada en las reacciones de oxidación-reducción que tienen lugar en la superficie de los electrodos (ánodo y cátodo). Los electrodos se encuentran inmersos en una determinada disolución a la que se le aplica un potencial eléctrico. En el cátodo tiene lugar la reducción del ion metálico a su forma elemental. Simultáneamente, en el ánodo se forman gases como oxígeno, nitrógeno o hidrógeno dependiendo de la composición de la disolución. También en el ánodo tiene lugar la oxidación de especies disueltas como cianuros, etc. Una vez que la

deposición del metal en el cátodo ha alcanzado el espesor deseado, el metal puede ser recogido y reutilizado o vendido. La electrólisis ha sido utilizada para la recuperación de una gran variedad de metales pesados de las aguas residuales en la minería, industria galvánica, etc.

La electrólisis convencional es adecuada para disoluciones de concentración elevada. Existen procesos de electrólisis avanzados como la electrólisis de superficie extendida (ESE) que son más efectivos para concentraciones bajas de metal.<sup>82</sup>

Las principales ventajas de la electrólisis son que permite la recuperación de metales valiosos evitándose su vertido al medio ambiente y que los costes de investigación, operación y mantenimiento del sistema son bajos.

La electrólisis presenta algunas desventajas como la necesidad de acondicionar previamente las disoluciones y problemas de polución del aire debido a la formación de gases como hidrógeno y cloro.

### **- Separación con Membranas**

Los procesos de separación con membranas se utilizan cada día más en los procesos de reducción y reciclado de residuos. Estos procesos incluyen ósmosis inversa, ultrafiltración, microfiltración, electrodiálisis y membranas líquidas en sus diferentes configuraciones. En general, estas técnicas consisten en la separación de los contaminantes (soluto) de la fase líquida (normalmente agua). Pueden actuar de diferentes modos: reduciendo el volumen del efluente, recuperando o purificando la fase líquida, y concentrando o recuperando el contaminante o soluto.

#### **1. Ósmosis Inversa.**

El proceso de ósmosis inversa consiste en la aplicación de una diferencia de presión (normalmente entre 8,0-120 Kg/cm<sup>2</sup>) superior a la presión osmótica, de manera que tiene lugar el paso de disolvente a través de una membrana semipermeable mientras que el soluto es total o parcialmente retenido.<sup>83</sup> La ósmosis inversa permite eliminar solutos de tamaño inferior a 0,001 micras. Existen diferentes tipos de configuraciones de membrana: espiral, tubular y fibra hueca.<sup>84,85</sup>

Las ventajas de esta técnica son la recuperación del disolvente y de los solutos concentrados que frecuentemente pueden ser reutilizados, inversión en equipamiento y gasto de energía relativamente bajos, es un proceso mecánicamente sencillo que no requiere gran espacio físico. Por el contrario, las principales desventajas son la precipitación de sales metálicas, deposición de sólidos o coloides en suspensión y la presencia de bacterias que pueden reducir la vida útil de la membrana.

La ósmosis inversa es básicamente una técnica de concentración y se utiliza para el tratamiento de aguas residuales que contienen iones inorgánicos. La pureza del agua recuperada es relativamente alta y permite su reutilización. En el tratamiento de aguas ácidas de mina es posible recuperar el 95% del agua mientras que el 98% de los metales (cadmio, cobre, cromo, níquel y zinc) son concentrados en un pequeño volumen.<sup>81</sup> También se ha aplicado esta técnica al tratamiento de diversos tipos de aguas residuales industriales, provenientes de procesos hidrometalúrgicos para la recuperación de diferentes metales y otros contaminantes, siempre con elevados porcentajes de recuperación.<sup>86</sup> Otra aplicación es la recuperación de las partículas radiactivas de los efluentes producidos en centrales nucleares.<sup>87</sup>

### 2. Ultrafiltración y Microfiltración.

La ultrafiltración se utiliza para separar solutos de tamaño entre 0,001 y 0,1 micras y peso molecular entre 300 y 500.000 daltons. La microfiltración permite separar solutos entre 0,02 y 10 micras y de peso molecular muy elevado. Al igual que en la ósmosis inversa el proceso se lleva a cabo mediante la aplicación de una diferencia de presión (entre 1,0-3,0 y 0,5-1,5 Kg/cm<sup>2</sup> para la ultrafiltración y microfiltración respectivamente).<sup>88-90</sup> Las desventajas de estas técnicas son similares a las de la ósmosis inversa pero en este caso los efectos negativos son más acusados debido a los menores coeficientes de difusión de las sustancias orgánicas.

Estas técnicas se utilizan básicamente para la eliminación de residuos procedentes de diferentes procesos industriales tales como: aceites, detergentes,

metales complejados y sólidos en suspensión.<sup>85</sup> Otras aplicaciones son la descontaminación de efluentes radioactivos<sup>91,92</sup> y recuperación de metales de efluentes.<sup>93</sup>

### 3. Electrodiálisis.

La electrodiálisis presenta los típicos problemas de obturación de membranas de este tipo de técnicas, este hecho ha limitado su aplicación al tratamiento de aguas residuales. Estos problemas pueden ser reducidos de modo importante aplicando procesos de electrólisis reversible. Esta técnica utiliza membranas selectivas a aniones o cationes indistintamente y electrodos de platino-titanio que pueden funcionar como cátodos o como ánodos.<sup>85</sup> Periódicamente se invierte la polaridad de la corriente y el sentido del flujo de la disolución, de este modo los precipitados de la superficie de la membrana tienden a redisolverse.

La electrodiálisis se utiliza únicamente para la eliminación o concentración de especies iónicas. Generalmente se aplica al tratamiento de efluentes y recuperación de metales como cobre y níquel procedentes de industrias galvánicas y de recubrimientos metálicos.<sup>71,85</sup> Dado que el área de membrana necesaria y el gasto de energía se incrementan al aumentar la concentración de la disolución a tratar, esta técnica se emplea para el tratamiento de efluentes de concentración moderada (normalmente inferior a 5.000 mg/l).

### 4. Membranas Líquidas.

Mediante esta técnica es posible la eliminación o concentración tanto de especies aniónicas como catiónicas vía transporte facilitado. Las membranas líquidas más utilizadas para este tipo de procesos son las tensioactivas.<sup>94</sup>

Algunas aplicaciones de estas membranas son: la recuperación de zinc utilizado para la mejora de fibras textiles, recuperación de níquel en procesos galvánicos, eliminación de metales pesados de efluentes producidos en procesos hidrometalúrgicos, etc.<sup>95-97</sup> Las membranas líquidas soportadas se han aplicado para la extracción de actínidos, estroncio y cesio de residuos nucleares.<sup>98</sup>

Algunas desventajas de la técnica de membranas líquidas son la poca tolerancia para el tratamiento de disoluciones hidrometalúrgicas sucias y la inestabilidad de la membrana líquida.

### **- Congelación/Cristalización**

Esta técnica consiste en la disminución de la temperatura de la disolución hasta que se forman cristales de hielo. Excepto en algunos casos, el hielo formado es puro y puede ser separado del resto de la disolución y de las impurezas. Esta técnica permite recuperar el agua que puede ser reutilizada y concentrar los residuos en un pequeño volumen que puede ser tratado más fácilmente. Este proceso es flexible y puede adaptarse sin tratamiento previo a diferentes tipos de aguas residuales, operando con elevada eficacia y bajo coste. Las principales desventajas de esta técnica están relacionadas con su novedad: normalmente es necesaria una planta piloto dado que los datos disponibles son escasos, la inversión inicial es elevada y no se disponen de datos de costes de mantenimiento y operación a largo plazo.<sup>99</sup>

### **- Extracción con Disolventes**

La extracción con disolventes se utiliza en la industria para la recuperación de metales ya que es una técnica muy selectiva y permite obtener los metales con un elevado grado de pureza. Normalmente es posible recuperar entre un 95% y un 99% del contenido metálico total del efluente. Esta técnica se caracteriza por el bajo gasto de energía del proceso, si bien operaciones secundarias como destilación, evaporación, etc. destinadas a recuperar el disolvente pueden aumentar significativamente el gasto energético. La extracción con disolventes debe operar en sistemas completamente aislados para evitar las pérdidas de disolvente orgánico por evaporación o solubilidad.<sup>100</sup>

En algunos casos, la dificultad de encontrar un disolvente apropiado para el proceso limita las aplicaciones comerciales de esta técnica. De todos modos, existen algunas aplicaciones como la recuperación de zinc procedente de la

industria del rayón con ácido di-2-etil-hexil fosfórico (DEHPA). En un proceso de dos etapas es posible reducir la concentración de zinc del efluente a menos de 2 ppm. La elución con ácido sulfúrico produce una disolución que contiene 80 g/l de zinc que puede ser retornado al proceso.<sup>81</sup>

Otra aplicación es la extracción de mercurio con ácido dodecil-tioglicólico (HDTG). La elución tiene lugar eficazmente con ácido clorhídrico 2,5-4,5 M.

También es posible extraer cromo con tributil fosfato (TBP) o bien con aminas secundarias o terciarias. El TBP es preferible a las aminas en disoluciones de elevada acidez.<sup>97,101</sup> Otros metales que pueden ser extraídos con aminas terciarias son cobalto y níquel procedentes de escorias.

Así mismo se puede extraer y separar mezclas de cobre y zinc de aguas residuales mediante esta técnica. El cobre es selectivamente extraído con un extractante quelatante derivado de la 8-hidroxiquinoleína (LIX 64N) y posteriormente se lleva a cabo la extracción del zinc con DEHPA.

En el caso de las aguas ácidas de mina es necesario el tratamiento previo del efluente con objeto de adecuar sus características a las propiedades de extracción selectiva del extractante. Los procesos que se aplican normalmente son: oxidación, precipitación, ajuste de pH, clarificación y concentración de la disolución. Posteriormente es posible la extracción de metales como cobre, cadmio, níquel, zinc, cobalto, etc.<sup>101</sup>

### **- Intercambio Iónico**

Si bien la técnica de intercambio iónico está plenamente aceptada como un método standard de purificación de agua en diversos procesos industriales, su potencial para el tratamiento de aguas residuales no está completamente reconocido. No obstante, la técnica de intercambio iónico tiene un enorme potencial para este tipo de aplicaciones.

A diferencia de otros procesos de separación como ósmosis inversa y evaporación que eliminan el agua de los contaminantes, la técnica de intercambio iónico elimina el contaminante del agua. Por lo tanto esta técnica es un proceso

más eficiente para el tratamiento de grandes cantidades de efluentes de aguas residuales, que contienen concentraciones relativamente bajas de contaminantes. Después del tratamiento el agua purificada puede ser vertida directamente al medio ambiente o retornada al proceso. Los contaminantes se recuperan de la resina mediante regeneración química con ácidos o álcalis de modo que frecuentemente pueden ser reutilizados.

Otra característica interesante de la técnica de intercambio iónico es su selectividad, que permite eliminar concentraciones bajas de metales tóxicos de las aguas residuales, en presencia de una elevada concentración de metales no tóxicos como calcio y sodio.

Los procesos de intercambio iónico presentan algunas desventajas y limitaciones que deben tenerse en cuenta. Entre ellas destacan la producción de residuos en el proceso de regeneración de la resina, existen limitaciones de la concentración del efluente a tratar, se requiere un tiempo muerto para la etapa de regeneración, las resinas no son específicas para una determinada sustancia y pueden ser contaminadas por sustancias orgánicas presentes en la disolución. La mayoría de los recientes avances en el diseño de los procesos de intercambio iónico tienen como objetivo minimizar estas desventajas.

La mayoría de las aplicaciones de intercambio iónico para el tratamiento de aguas residuales se refieren a contaminantes inorgánicos, especialmente metales pesados procedentes de procesos hidrometalúrgicos. Dada la gran variedad de grupos funcionales, las resinas son capaces de recuperar la mayoría de los metales presentes en diferentes tipos de efluentes. Sin embargo, las aplicaciones a escala industrial de la técnica de intercambio iónico para la recuperación de metales de aguas residuales son relativamente escasas.

Los procesos de intercambio iónico se han aplicado al tratamiento de las aguas ácidas de mina, algunos ejemplos son los procesos Sul-bisul, Desal y Desal modificado.<sup>81</sup>

El proceso Sul-bisul utiliza un sistema de dos o tres lechos de resina. El primero es un intercambiador catiónico fuerte en forma protónica que elimina todos los

cationes presentes en la disolución. El segundo es un intercambiador aniónico fuerte que elimina los sulfatos y la acidez del medio.

El proceso Desal utiliza un sistema de tres lechos de resina. Consiste en un intercambiador aniónico débil en forma de bicarbonato para eliminar los aniones, un intercambiador catiónico débil en forma protónica para eliminar los cationes y otro intercambiador aniónico débil en forma hidroxilo para eliminar el ácido carbónico, de modo que, al regenerarse la resina y pasar a forma bicarbonato el tercer lecho se convierte en el primero para la etapa siguiente. Este proceso es apropiado para efluentes alcalinos que no contengan hierro.

El proceso Desal modificado se utiliza para el tratamiento de aguas ácidas de mina. En este caso se utiliza un intercambiador aniónico débil para la eliminación del sulfuro y de la acidez. El efluente se airea para eliminar el dióxido de carbono y se trata con hidróxido cálcico para precipitar los hidróxidos metálicos. Finalmente, la suspensión obtenida se separa por filtración para producir agua potable.

Otro ejemplo de procesos de este tipo es la eliminación y recuperación de zinc de efluentes de mina utilizando una columna de lecho fijo que contiene resina sulfónica Amberlita IR-120 en forma sódica.<sup>81</sup> El efluente tratado contiene 10 ppb de zinc y 200 ppb de cobre. La elución de los metales y regeneración de la resina se lleva a cabo con cloruro sódico 2 N a pH 2. El zinc se recupera por precipitación a pH 7 con hidróxido sódico al 5%.

También es posible la recuperación de molibdeno en medio sulfato a pH 3-4 utilizando la resina aniónica débil Amberlita XE-299, que permite reducir la concentración de molibdeno del efluente a menos de 1 ppm.<sup>81</sup>

Otro mineral que es recuperado mediante la técnica de intercambio iónico es el uranio. En este caso, el proceso se lleva a cabo en contracorriente, con el lecho de resina fluidizado, lo que permite tratar disoluciones con sólidos en suspensión (1-2 Kg/m<sup>3</sup>) eliminando la etapa de clarificación.<sup>102</sup>

Se han realizado estudios de recuperación de cobalto, subproducto importante procedente de la minería del plomo, utilizando una nueva resina quelatante Dowex



XFS4195. Esta resina se ha mostrado selectiva a cobalto en disoluciones ácidas en presencia de hierro y plomo.<sup>103,104</sup>

Otra de las industrias donde la técnica de intercambio iónico ha encontrado amplia aplicación para el tratamiento de aguas residuales es la industria galvánica y de recubrimientos metálicos. Esta industria genera grandes cantidades de efluentes que contienen metales pesados.<sup>105</sup>

La recuperación de ácido crómico es un buen ejemplo de la utilización de la técnica de intercambio iónico para purificar y concentrar un residuo transformándolo en un producto valioso. Una vez que se ha acabado el proceso de cromado, es necesario un proceso de lavado para eliminar el exceso de ácido crómico. Este agua de lavado, que contiene varios centenares de ppm de ácido crómico, se pasa a través de un intercambiador catiónico fuerte en forma protónica para eliminar las impurezas metálicas. La regeneración de la resina se lleva a cabo con ácido sulfúrico. Una vez que los cationes han sido eliminados, la disolución se pasa a través de un intercambiador aniónico en forma hidroxilo para eliminar el cromato. La regeneración de la resina se realiza con disolución diluida de hidróxido sódico obteniéndose cromato sódico. Esta última disolución se pasa a través de otro intercambiador catiónico en forma protónica y se obtiene una disolución de ácido crómico de 40 a 80 g/l que puede ser retornada al proceso. Actualmente existe una unidad de este tipo capaz de tratar 2,73 m<sup>3</sup>/h y una recuperación del ácido crómico superior al 99%.

Otros metales recuperados de aguas de lavado procedentes de la industria de recubrimientos metálicos son cobre, níquel y cadmio.<sup>106,107</sup> Es posible reducir la concentración de estos metales de varios centenares de ppm a menos de 10 ppm. La regeneración de la resina con ácido sulfúrico permite obtener una disolución con una concentración de metal superior a 30 g/l.

Otra aplicación industrial es el proceso Recoflo<sup>®</sup> que se utiliza para la recuperación de metales y ácidos procedentes de procesos hidrometalúrgicos. Este proceso se caracteriza por utilizar lechos de resina más pequeños, realizar la regeneración contracorriente y ciclos más cortos. Algunas ventajas de este proceso

son menor tamaño y coste de equipamiento, menor coste de operación, tiempo de vida de la resina más largo, etc.<sup>108</sup>

También se han realizado estudios de recuperación de cobre, zinc y níquel utilizando resinas sulfónicas (Dowex 50W-X10) y quelatantes (Amberlita IRC-718). Para la regeneración de la resina se utilizan diferentes agentes quelatantes como etilendiamino tetraacético (EDTA), tartrato y etilendiamina (EDA) que posteriormente pueden ser recuperados.<sup>109</sup>

La técnica de intercambio iónico también se utiliza para eliminar pequeñas trazas de radioactividad de efluentes producidos en centrales nucleares. En este caso, las resinas no acostumbran a ser regeneradas sino aisladas en recipientes apropiados.<sup>105</sup>

### **- Precipitación Química**

Es un proceso en el cual una sustancia soluble se convierte en insoluble por la adición de algún reactivo químico. El precipitado formado puede ser eliminado por decantación o filtración. La precipitación química es aplicable al tratamiento de aguas residuales que contiene metales tóxicos que pueden ser convertidos en algún compuesto insoluble tales como arsénico, bario, cadmio, cromo, cobre, plomo, mercurio, níquel, selenio, plata, talio, zinc, etc.

Esta técnica es una de las más frecuentemente empleadas en procesos industriales y que más residuos sólidos generan. Las principales industrias que utilizan la precipitación química para el tratamiento de sus aguas residuales son: galvanía, acero, pigmentos inorgánicos, minera y electrónica.

Existen diferentes agentes precipitantes que han demostrado ser efectivos para la eliminación de los metales pesados presentes en las aguas residuales. A continuación estudiaremos brevemente los reactivos más utilizados.

#### **1. Precipitación con Hidróxidos.**<sup>81</sup>

La precipitación con hidróxido cálcico es el método más ampliamente utilizado para la eliminación de metales pesados en forma de hidróxidos metálicos insolubles. Otros reactivos que pueden utilizarse son el hidróxido sódico y los

carbonatos de calcio y sodio. También pueden utilizarse mezclas entre ellos como por ejemplo hidróxido y carbonato cálcico, que permite reducir el gasto de reactivos en un 30%.

Un rango de pH entre 9,5 y 11 es adecuado para el tratamiento de la mayoría de los efluentes procedentes de la industria minera o metalúrgica. Sin embargo, para efluentes que contienen mezclas de metales es necesario procesos de precipitación con varias etapas para eliminar todos los metales al nivel deseado.<sup>12</sup>

Los niveles de concentración que es posible alcanzar en el efluente mediante esta técnica depende de los metales presentes, del agente precipitante utilizado, las condiciones de reacción (pH, etc.) y la presencia de otras sustancias que pueden inhibir la precipitación (especialmente agentes complejantes como EDTA, cianuros, amoníaco, etc.). En general es posible alcanzar niveles de concentración inferiores a 1 ppm, e incluso algunas veces inferiores a 0,1 ppm.

### 2. Precipitación con Sulfuros.<sup>110</sup>

La precipitación con sulfuros es una alternativa que puede ser considerada cuando se dispone de una fuente de sulfuros barata. Se utilizan reactivos como sulfuro sódico, sulfuro amónico, sulfuro de hierro, sulfuro de bario, etc.

La principal ventaja de la utilización de sulfuros es que la solubilidad de los sulfuros metálicos acostumbra a ser varios órdenes de magnitud inferior a la de los correspondientes hidróxidos.

La utilización de sulfuros presenta algunos inconvenientes como la posible oxidación del sulfuro a ácido sulfúrico con la consecuente dispersión de los metales tóxicos al medio ambiente. Otra desventaja es la formación de gas sulfhídrico extremadamente tóxico, para evitar esto el pH debe ser superior a 8 y el proceso se debe de llevar a cabo en un sistema cerrado con la dosificación de sulfuro cuidadosamente controlada. Otra alternativa para evitar la generación de ácido sulfhídrico es utilizar sulfuro de hierro generado "in situ". La solubilidad de este sulfuro es suficiente para precipitar los otros sulfuros metálicos, pero suficientemente baja como para mantener una concentración de sulfuro libre muy pequeña.

La precipitación con sulfuros se utiliza generalmente para eliminar cationes metálicos, pero también es posible la eliminación de aniones como por ejemplo sulfato. El proceso consiste en la adición de sulfuro de bario al agua ácida de modo que el sulfato precipite en forma de sulfato de bario.<sup>111</sup> La regeneración del sulfuro de bario se lleva a cabo térmicamente por reducción del sulfato de bario con carbón a 1.000-1.100 °C durante 15 minutos. El proceso produce azufre y carbonato cálcico como subproductos. Estudios realizados han demostrado que es posible reducir la concentración de sulfato en un 95%. También se eliminan metales como hierro, níquel, cobalto y manganeso y el pH aumenta de 1,4 a 8,3. Este proceso permite recuperar el agua del efluente en un 70% aproximadamente.

Otra posibilidad es utilizar bacterias reductoras de sulfatos de manera que se genera ácido sulfhídrico y precipitan los iones metálicos en forma de sulfuros. Este proceso permite reducir la concentración de todos los metales del efluente a menos de 0,1 ppm, excepto manganeso que se reduce a unos 3 ppm.<sup>112</sup>

### 3. Precipitación con Tiourea y Tioacetamida.

Se han realizado estudios de precipitación de diversos metales pesados con tiourea y tioacetamida en efluentes procedentes de la industria metalúrgica. Los metales precipitan en forma de óxidos o sulfuros. Con estos reactivos es posible la eliminación del 96 al 99% de la mayoría de los metales presentes en el efluente. Hay que tener en cuenta que el arsénico con tiourea no precipita mientras que con tioacetamida precipita en forma de sulfuro.<sup>113</sup>

### 4. Precipitación con Xantatos.

Un método efectivo y de bajo coste de precipitación de metales pesados consiste en la utilización de xantatos. El lodo obtenido en este proceso es aparentemente muy resistente a la degradación, siendo necesario ácido nítrico o la incineración hasta la formación de los óxidos metálicos para romper el complejo.

Un ejemplo es el proceso MÉXICO que utiliza xantatos derivados del almidón. Con este método es posible reducir la concentración de metales como mercurio, cobre, cadmio y plata presentes en el efluente a nivel de ppb.<sup>114</sup>

### 5. Precipitación con Carbonatos.

Para algunos metales, por ejemplo cadmio y plomo la precipitación con carbonatos permite reducir la concentración de los metales en el efluente a un nivel similar al conseguido con los hidróxidos.

La ventaja de este método es que permite operar a pH más bajos (entre 7,5 y 8,5) y los lodos obtenidos son más densos y se pueden filtrar más fácilmente. El principal inconveniente de este método es que no es aplicable a todos los metales.<sup>110</sup>

### 6. Precipitación con Borohidruro Sódico.

El borohidruro sódico es un reductor que puede utilizarse para precipitar metales en disolución en forma de metal elemental. El proceso se realiza normalmente a pH 8-11 para una utilización más efectiva del borohidruro. Este reactivo se ha mostrado efectivo para la eliminación de plomo, mercurio, níquel, cobre, cadmio, y metales preciosos tales como oro, plata y platino.

Una ventaja de este método es que reduce el volumen de lodos en un 50% respecto a la precipitación con hidróxido cálcico. El principal inconveniente de esta técnica es el coste del tratamiento ya que el borohidruro es un reactivo caro y se utiliza un exceso del 100% para asegurar la completa precipitación de los metales.<sup>110</sup>

### **- Mezcla de Efluentes**

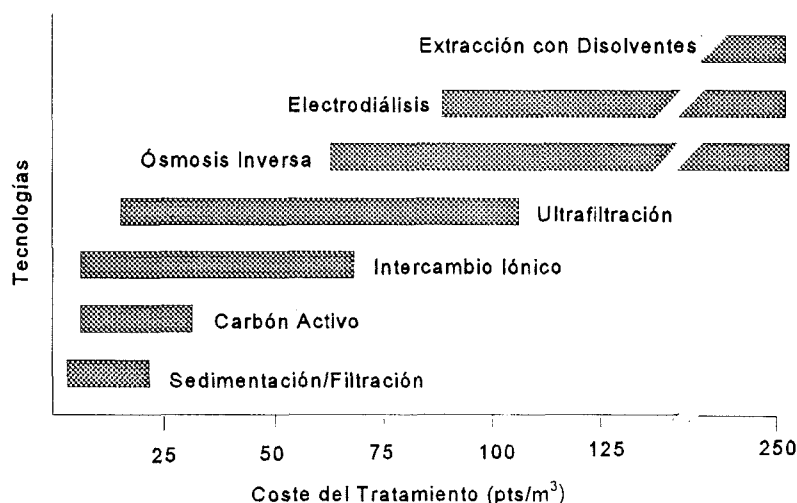
Aguas residuales de diferentes tipos pueden mezclarse para conseguir la neutralización y precipitación de los metales pesados. Por ejemplo, varios tipos de aguas residuales ácidas y alcalinas procedentes de la industria galvánica han sido tratadas con éxito mediante la adecuada adición entre ellas de modo que se produzca la precipitación de los metales.<sup>81</sup>

## **I.4.2. EVALUACIÓN ECONÓMICA DE LOS DIFERENTES TRATAMIENTOS**

Entre los múltiples factores que afectan al coste de los diferentes procesos de tratamiento de aguas residuales destacan el emplazamiento y la topografía del lugar

donde se aplica el tratamiento y las características físicas y químicas del efluente a tratar.<sup>115</sup> Por otro lado, las variaciones en cuanto a coste de equipamiento, reactivos y mano de obra entre los diferentes países hacen difícil comparar el coste de las diferentes técnicas, por lo tanto los datos que se ofrecen a continuación son meramente orientativos, ya que han sido estimados en USA en 1986.<sup>116</sup>

En La Figura I.10 se muestra una comparación del coste de algunos procesos de tratamiento de aguas residuales.



**Figura I.10.** Coste de las diferentes tecnologías para el tratamiento de aguas residuales. Las estimaciones se basan en datos del año 1986 en USA.

A continuación estudiaremos más detalladamente los costes de las diferentes técnicas de tratamiento de aguas residuales.

### - Adsorción con Carbón Activo<sup>117</sup>

Hacer una estimación general del coste de los procesos de adsorción con carbón activo es difícil, dado que el diseño de los diferentes sistemas afecta radicalmente al coste del tratamiento. De cualquier modo, el coste del proceso es bajo si el carbón activo puede ser regenerado y reutilizado. Sin embargo, hay que tener en cuenta que generalmente se trata de un proceso intermedio y no de un tratamiento completo.

### **- *Electrólisis***<sup>82</sup>

La inversión en equipamiento para una planta de recuperación electrolítica depende de varios factores, especialmente el caudal y la concentración de metal en el efluente a tratar, la concentración de metal en la disolución tratada y si el metal se encuentra o no complejado. Los gastos de operación dependen del coste de la energía eléctrica, el gasto de las bombas y de la mano de obra necesaria para el mantenimiento de las celdas electrolíticas. En general puede decirse que tanto la inversión inicial como los gastos de operación y mantenimiento son bajos.

En el caso de disoluciones diluidas (menos de 10 ppm) los sistemas ESE son preferibles a la técnica de intercambio iónico. Sin embargo, para disoluciones más concentradas (entre 100 y 1.000 ppm) la técnica de intercambio iónico es más competitiva.

### **- *Separación con Membranas***

#### 1. Ósmosis Inversa.

Normalmente el coste de los módulos de membrana supone menos del 30% del gasto total en equipamiento, el resto corresponde a las bombas, tuberías, instrumentación, sistemas de pretratamiento, etc.<sup>85,118</sup> En general la inversión en equipamiento de esta técnica es relativamente baja. El coste de operación más elevado se debe a la reposición de las membranas. A pesar de que las membranas utilizadas en los procesos de desalinización tienen una vida media de 5 años, este periodo es mucho más corto para los procesos de tratamiento de aguas residuales. Otros costes de operación que deben ser considerados son el gasto de energía de las bombas, la mano de obra para operación y mantenimiento del sistema, y los reactivos necesarios para el pretratamiento y limpieza de las membranas.

Los resultados de la aplicación de la ósmosis inversa para el tratamiento de ion ferroso contenido en aguas ácidas de mina en Pensilvania indican un coste del tratamiento entre 250 y 650 pts/m<sup>3</sup>.<sup>116</sup>

## 2. Ultrafiltración y Microfiltración.

Los factores que afectan al coste de los procesos de micro y ultrafiltración<sup>119</sup> son similares a los que afectan a la ósmosis inversa. En general el coste del tratamiento varía entre 20 y 105 pts/m<sup>3</sup>, debido al menor gasto de energía y coste de las membranas.

## 3. Electrodiálisis.

El área de membrana y el gasto de energía del proceso aumenta al aumentar la concentración del efluente a tratar. Por lo tanto, a menos que se produzca un concentrado valioso la electrodiálisis se utiliza para el tratamiento de efluentes de concentración moderada.<sup>85</sup> En general el coste del tratamiento es relativamente elevado.

## 4. Membranas Líquidas.

A diferencia de otros procesos de membrana, los procesos de membranas líquidas no están basados en módulos si no que son específicos para cada caso particular. Por lo tanto, es difícil dar valores de coste de tratamiento en general. Existen algunos datos disponibles del coste de recuperación de zinc mediante la técnica de membranas líquidas tensoactivas dependiendo de la concentración de metal y del caudal del efluente.<sup>120</sup>

### **- Congelación/Cristalización**

El coste en equipamiento varía ampliamente dependiendo de cada aplicación particular. Los dos factores que afectan de modo más importante son el tamaño de la planta y los materiales de construcción. El coste de una planta que opera con un caudal de 2,27 m<sup>3</sup>/h puede variar desde 85 hasta 185 millones de pesetas dependiendo del tipo de proceso empleado.<sup>99</sup> El coste de operación consiste básicamente en el gasto de energía eléctrica y de mano de obra necesaria para los procesos de operación y mantenimiento. El gasto de energía es bajo ya que el calor de fusión del agua es solo el 15% del calor de vaporización. El coste del tratamiento varía desde 175 pts/m<sup>3</sup> para los sistemas grandes (20 m<sup>3</sup>/h) hasta 685 pts/m<sup>3</sup> para los pequeños.



### **- Extracción con Disolventes**

En este caso, uno de los factores más importantes a considerar es el valor del metal respecto al coste del proceso de extracción. En general se considera que la extracción de metales menos valiosos que el cobre no es rentable económicamente. Sin embargo, la extracción de metales menos valiosos, como por ejemplo zinc, puede ser rentable si la concentración de metal en el efluente es suficientemente elevada. Para que el proceso sea rentable desde un punto de vista económico es necesario escoger extractantes baratos y evitar pérdidas de disolvente orgánico por evaporación o solubilización en la fase acuosa.

El coste del equipamiento depende de varios factores como el caudal del efluente a tratar, el número de columnas o mezcladores necesarios, el equipamiento necesario para cumplir las regulaciones medioambientales y el equipamiento auxiliar como bombas, tuberías, instrumentación, etc.

Los costes de operación dependen principalmente del tratamiento previo del efluente, la eliminación de metales coextraídos, del proceso de reextracción, las pérdidas de disolvente, la mano de obra necesaria para los procesos de operación y mantenimiento del sistema, del gasto de energía, etc.

Existen datos disponibles de los costes de equipamiento y de las diferentes etapas de operación en procesos de extracción con disolvente de diversos metales como cobre, cobalto, zinc, uranio, etc.<sup>121</sup>

### **- Intercambio Iónico**

A pesar de que la técnica de intercambio iónico requiere una inversión inicial más elevada que otras técnicas, los costes de operación son similares. Además hay que tener en cuenta que la recuperación y reutilización de los contaminantes puede compensar, al menos parcialmente, el mayor gasto en equipamiento.

Los costes de operación dependen principalmente de la concentración de metal, mientras que el caudal del efluente a tratar afecta únicamente al coste del equipamiento.

Una comparación de los procesos de intercambio iónico, ósmosis inversa y otras técnicas para la recuperación de uranio, ha demostrado que el proceso puede llevarse a cabo mediante la técnica de intercambio iónico con costes de equipamiento y operación considerablemente menores.<sup>116</sup>

### **- Precipitación Química**

La inversión en equipamiento para el tratamiento de efluentes por precipitación y filtración, depende del número de efluentes a tratar y de la complejidad de las etapas de tratamiento necesarias para llevar a cabo el proceso. El coste en equipamiento para un proceso convencional puede variar entre 60 y 250 millones de pesetas. El coste de operación varía según las características de la disolución a tratar, el método empleado y el agente precipitante utilizado.<sup>116</sup> Normalmente el coste del tratamiento varía entre 13 y 30 pts/m<sup>3</sup>.

Finalmente es importante indicar que aunque diversas consideraciones económicas y ecológicas favorecen la técnica de intercambio iónico para el tratamiento y descontaminación de aguas residuales, frecuentemente es la adecuada combinación de varias técnicas lo que ofrece mejores resultados.

**I.5. BIBLIOGRAFÍA.**

1. Khamizov, R., Muraviev, D. N. and Warshawsky, A., in: "Ion Exchange and Solvent Extraction", Marinsky, J. A. and Marcus, Y., Macel Dekker ,Inc., New York, **1995**, Vol. 12, Chap. 3, p. 93.
2. Mero, J. L., in: "*The Mineral Resources of the Sea*", Elsevier, New York, **1965**, Chap. 3.
3. Riley, J. P. and Chester, R., in: "*Introduction to Marine Chemistry*", Academic Press, New York, **1971**, p. 5.
4. Chester, R., in: "*Marine Geochemistry*", Chapman & Hall, London, **1990**, p. 55.
5. Revelle, P. and Revelle, C., in: "*The Global Enviroment. Securing a Sustainable Future*", Jones and Bartlett Publishers, London, **1992**, Chap. 14.
6. Horne, R. A., in: "*Marine Chemistry*", Little, A. D., Wiley-Interscience, New York, **1969**.
7. Piatrik, M., in: "*Chemistry and Biology of Water, Air and Soil. Environment Aspects*", Tölgyessy, J., Elsevier, Amsterdam, **1993**, Chap. 3.
8. Strub, C. P., in: "*Practical Handbook of Environmental Control*", CRC press, Florida, **1989**, Chap. 3.
9. Bond, R. G. and Strub, C. P., in: "*Handbook of Environmental Control. Volume IV Wastewater: Treatment and Disposal*", CRC Press, Cleveland, **1974**, Chap. 2.
10. Tietenberg, T., in: "*Environmental and Natural Resource Economics*", Bruce Kaplan, Harper Collins Publishers, New York, **1992**, Chap. 18.
11. "*Metals Handbook. Desk Edition*", Boyer, H. E. and Gall, T. L., American Society for Metals, Ohio, **1992**, Part II.
12. Patterson, J. W., in: "*Metals Speciation, Separation, and Recovery*", Patterson, J. W. and Passino, R., Lewis Publishers, INC., Chelsea, **1987**, p. 63.
13. Tölgyessy, P., in: "*Chemistry and Biology of Water, Air and Soil. Environment Aspects*", Tölgyessy, J., Elsevier, Amsterdam, **1993**, Chap. 9.

14. Shane, B. S., in: "Basic Environmental Toxicology", Cockerham, L. G. and Shane, B. S., CRC Press, Boca Raton, **1994**, Chap. 2.
15. Ramalho, R. S., in: "*Tratamiento de Aguas Residuales*", Reverté, S.A., Barcelona, **1993**, Chap. 2.
16. Ritcey, G. M., in: "*Tailings Management. Problems and Solutions in the Minings Industry*", Ritcey, G. M., Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, **1989**, Chap. 4, p. 40.
17. Hoye, R. L. and Hubbard, S. J., in: "*Standard Handbook of Harzadous Waste Treatment and Disposal*", Freeman, H. M., McGraw-Hill Book Company, New York, **1988**, Chap. 4, p. 4.48.
18. Botz, M. K. and Mason, S. E., in: "*Acid Mine Water in Pyritic Environments*", Proceedings of the Symposium, Lisboa, **1990**, p. 29.
19. Ritcey, G. M., in: "*Tailings Management. Problems and Solutions in the Minings Industry*", Ritcey, G. M., Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, **1989**, Chap. 10, p. 202.
20. Gama, X. A., in: "*Acid Mine Water in Pyritic Environments*", Proceedings of the Symposium, Lisboa, **1990**, p. 43.
21. Hiskey, J. B., in: "*Hydrometallurgy'94*", Proceedings of the Symposium, SCI, Chapman & Hall, **1994**, p. 43.
22. Kleinmann, R. L. P., in: "*Acid Mine Water in Pyritic Environments*", Proceedings of the Symposium, Lisboa, **1990**, p. 85.
23. Ritcey, G. M., in: "*Tailings Management. Problems and Solutions in the Minings Industry*", Ritcey, G. M., Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, **1989**, Chap. 13, p. 716.
24. Carvalho, P., Richards, D. G., Fernandez-Rubio, R. and Norton, P. J., in: "*Acid Mine Water in Pyritic Environments*", Proceedings of the Symposium, Lisboa, **1990**, p.71.
25. Singh, G., Bhatnagar, M. and Sinha, D. K., *ibid.* p.113.
26. Sobek, A. A., Rastogi, V. and Benedetti, D. A., *ibid.*, p.133.

27. Jeffery, G. H., Bassett, J., Mendham, J. and Denney, R. C., in: "VOGEL's Textbook of Quantitative Chemical Analysis", Longman Scientific & Technical, Essex, **1989**, Chap. 11, p. 417.
28. Marczenko, Z., in: "*Separation and Spectrophotometric Determination of Elements*", Ellis Horwood Limited, Chichester, **1986**, Chap. 1, p. 21.
29. Ritcey, G. M. and Ashbrook, A. W., in: "*Solvent Extraction. Principles and Applications to Process Metallurgy*", Ritcey, G. M., Elsevier, Amsterdam, **1984**, Part I, Chap. 1, p. 1.
30. Aguilar, M., in: "*Developments in Solvent Extraction*", Alegret, S., Ellis Horwood Limited, Chichester, **1988**, Chap. 5, p. 87.
31. Kolarik, Z., in: "*Chemical Separation*", King, C. J. and Navratil, J. D., Litarvan Literature, Denver, **1986**, p. 241.
32. Logsdail, D. H. and Slater, M. J., in: "*Solvent Extraction in the Process Industries*", SCI, Elsevier Applied, Science, London, **1993**, Vol. 1.
33. Sekine, T., in: "*Solvent Extraction 1990*", Elsevier Science Publishers, B. V., Amsterdam, **1992**, Part A.
34. Blumberg, R., in: "*Liquid-Liquid Extraction*", Academic Press, London, **1988**, Chap. 1, p. 1.
35. Araki, T. and Tsukube, H., in: "*Liquid Membrane: Chemical Applications*" John Willey, New York, **1989**.
36. Kesting, R. E., in "*Synthetic Polymeric Membranes. A Structural Perspective*", John Wiley & Sons, New York, 1985, Chap. 9, p. 311.
37. Way, J. D. and Noble, R. D., in: "*Membrane Handbook*", Ho, W. S. W. and Sirkar, K. K., Van Nostrand Reinhold, New York, **1992**, Chap. 44, p. 833.
38. Ho, W. S. W. and Li, N. N., *ibid.*, Chap. 36, p. 597.
39. Majumdar, S., Sirkar, K. K. and Sengupta, A., *ibid.*, Chap. 42, p. 764.
40. Dofner, K., in: "*Ion Exchangers*", Dofner, K., Ed., Walter de Gruyter, Berlin-New York, **1991**, Chap. 1, p. 1.
41. "*Ion Exchange Resins*", BHD Chemicals Ltd., sixth edition, **1981**.

42. Warshawsky A., in: "*Ion Exchange and Sorption Processes in Hydrometallurgy*", Streat, M. and Naden, D., Ed., John Wiley & Sons, Chichester, **1987**, Vol. 19, Chap. 4, p. 166.
43. Gorshkov, V., Muraviev, D. N. and Warshawsky, A., in: "*Highlights of Russian Science Vol. 1. Ion Exchange: Theory and Practice*", Eds. Marcel Dekker, New York, **1996**, accepted for publ.
44. Muraviev, D., Noguero, J. and Valiente, M., *Anal. Chem.*, **1996**, submitted.
45. Gorshkov, V. I., in: "*Ion Exchange and Solvent Extraction*", Marinsky, J. A. and Marcus, Y., Macel Dekker, Inc., New York, **1995**, Vol. 12, Chap. 2, p. 29.
46. Rock, P. A., in: "*Termodinámica Química*", Ed. Vicens-Vives, S.A., Barcelona **1989**, Chap. 10, p. 335.
47. Kraus, K. A. and Raridon, R. J., *J. Phys. Chem.*, **1959**, 63, 1901.
48. Bonner, O. D. and Pruett, R. R., *J. Phys. Chem.*, **1959**, 63, 1417, 1420.
49. Cruickshank, E. H. and Meares, P., *Trans. Faraday Soc.*, **1957**, 54, 174.
50. Bonner, O. D. and Overton, J. R., *J. Phys. Chem.*, **1961**, 65, 1599.
51. Redinha, J. S. and Kitchener, J. A., *Trans. Faraday Soc.*, **1962**, 59, 515.
52. Boyd, G. E., Vaslow, F. and Lindenbaum, S., *J. Phys. Chem.*, **1964**, 68(3), 590.
53. Heumann, W. R. and Patterson, D., *Canad. J. Chem.*, **1966**, 44, 2139.
54. Vaslow, F. and Boyd, G. E., *J. Phys. Chem.*, **1966**, 70(8), 2507.
55. Soldatov, V. S., in: "*Ion Exchangers*", Dofner, K., Ed., Walter de Gruyter, Berlin-New York, **1991**, Chap. 6, p. 1243.
56. Hanák, L., Szánya, T. and Szolcsányi, P., *Hung. J. Ind. Chem.*, **1988**, 16, 253.
57. Ivanov, V. A., Timofeevskaya, V. D., Gorshkov, V. I. and Eliseeva, T. V., *HPSUEW*, **1990**, 4(2), 197, English Translation, *High-Purity Substances*, **1991**, 309.
58. Timofeevskaya, V. D., Ivanov, V. A. and Gorshkov, V. I., *Russ. J. Phys. Chem.*, **1988**, 62(9), 1314.
59. Ivanov, V. A., Timofeevskaya, V. D., Gorshkov, V. I. and Grishenina, S. N., *ibid.*, **1989**, 63(7), 1021.

60. Timofeevskaya, V. D., Ivanov, V. A. and Gorshkov, V. I., *Reac. Pol.*, **1992**, 17, 101.
61. Muraviev, D., Gonzalo A. and Valiente, M., *Anal. Chem.*, **1995**, 67(17), 3028.
62. Tondeur, D. and Grevillot, G., in: "*Ion Exchange: Science and Technology*", Rodrigues, A. E., Ed., NATO ASI, v. 107, Martinus Nijhof, Dordrecht, **1986**, p. 369.
63. Wankat, P. C., in: "*Percolation Processes, Theory and Applications*", Rodrigues, A. E. and Tondeur, D., Eds., Sithojff and Noordhoff: Alphen aan den Rijn, **1978**, p. 443.
64. Ferreira, L. M. and Rodrigues, A. E., *Adsorption*, **1995**, 1, 213.
65. Grevillot, G., Dodds, J. A. and Marques, S., *J. Chromatgr.*, **1980**, 201, 329.
66. Szánya, T., Hanák, L., Mohilla, R. and Szolcsányi, P., *Hung. J. Ind. Chem.*, **1988**, 16, 261.
67. Simon, G., Hanak, L., Grevillot, G., Szanya, T. and Marton, G., *J. Chromatgr.*, **1995**, 664, 17.
68. Ferreira, L. M. and Rodrigues, A. E., *Adsorption*, **1995**, 1, 233.
69. Bailly, M. and Tondeur, D., *J. Chromatgr.*, **1980**, 201, 343.
70. Högfeldt, E., in: "*Ion Exchangers*", Dofner, K., Ed., Walter de Gruyter, Berlin-New York, **1991**, p. 573.
71. Strathmann, H., in: "*Membrane Handbook*", Ho, W. S. W. and Sirkar, K. K., Van Nostrand Reinhold, New York, **1992**, Chap. 20, p. 255.
72. Baacke, M. and Kiss, A., in: "*Ion Exchangers*", Dofner, K., Ed., Walter de Gruyter, Berlin-New York, **1991**, p. 473.
73. Warshawsky, A., in: "*Synthesis and Separations Using Functional Polymers*", Sherrington, D. C. and Hogde, P., John Wiley & Sons, **1988**, Chap. 10, p. 325.
74. Rice, R. G. and Foo, S. C. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1981**, 20(2), 150.
75. Klein, G., Villena-Blanco, M. and Vermeulen, T., *I & E C Process Desing and Development*, **1964**, 3(3), 280.
76. Waibel, J. H., in: "*Metals Handbook. Desk Edition*", Boyer, H. E. and Gall, T. L., American Society for Metals, Ohio, **1992**, Chap. 8.

77. Marhol, M. and Cheng, K. L., *Anal. Chem.*, **1970**, 42(6), 652.
78. Barba, D., Brandani, V. and Foscolo, P. U., *Desalination*, **1983**, 48, 133.
79. Khamizov, R. KH., Mironova, L. I., Tikhonov, N. A., Bychkov, A. V. and Poezd, A. D., *Separation Science and Technology*, **1996**, 31(1), 1.
80. Boyer, H. E., in: "*Metals Handbook. Desk Edition*", Boyer, H. E. and Gall, T. L., American Society for Metals, Ohio, **1992**, Chap. 31.
81. Ritcey, G. M., in: "*Tailings Management. Problems and Solutions in the Minings Industry*", Ritcey, G. M., Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, **1989**, Chap. 11, p. 411.
82. Aguwa, A. A. and Haas C. N., in: "*Standard Handbook of Harzadous Waste Treatment and Disposal*", Freeman, H. M., McGraw-Hill Book Company, New York, **1988**, Chap. 6, p. 6.39.
83. Bhattacharyya, D. and Williams, M. E., in: "*Membrane Handbook*", Ho, W. S. W. and Sirkar, K. K., Van Nostrand Reinhold, New York, **1992**, Chap. 21, p. 265.
84. Bhattacharyya, D., Williams, M. E., Ray, R. J. and McCray, S. B., *ibid.*, Chap. 23, p. 281.
85. Macneil, J. and McCoy, D. E., in: "*Standard Handbook of Harzadous Waste Treatment and Disposal*", Freeman, H. M., McGraw-Hill Book Company, New York, **1988**, Chap. 6, p. 6.91.
86. Bhattacharyya, D., Williams, M. E., Ray, R. J. and McCray, S. B., in: "*Membrane Handbook*", Ho, W. S. W. and Sirkar, K. K., Van Nostrand Reinhold, New York, **1992**, Chap. 24, p. 312.
87. Huet, Y., Menjeaud, C. and Poulat, B., in: "*Future Industrial Prospects of Membrane Processes*", Cecille, L. and Tossaint, J. C., Elsevier, Essex, **1989**, p. 222.
88. Toyomoto, K. and Higuchi, A., in: "*Membrane Science and Technology*", Osada, Y. and Nakagawa, T., Marcel Dekker, INC., New York, **1992**, Chap.8, p. 289.



89. Kulkarni, S. S., Funk, E. W. and Li, N. N., in: "*Membrane Handbook*", Ho, W. S. W. and Sirkar, K. K., Van Nostrand Reinhold, New York, **1992**, Chap. 26, p. 393.
90. Davis, R. H., *ibid.*, Chap. 31, p. 457.
91. Cumming, I. W. and Turner, A. D., in: "*Future Industrial Prospects of Membrane Processes*", Cecille, L. and Tossaint, J. C., Elsevier, Essex, **1989**, p. 163.
92. Berguez, P., Charpin, J. and Martinet, J. M., *ibid.*, p. 262.
93. Eyraud, C., Bardot, C., Berguez, P. and Charpin, J., *ibid.*, p. 265.
94. Mulder, M., in: "*Basic Principles of Membrane Technology*", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**, Chap. 6, p. 198.
95. Marr, R. J. and Draxler, J., in: "*Membrane Handbook*", Ho, W. S. W. and Sirkar, K. K., Van Nostrand Reinhold, New York, **1992**, Chap. 39, p. 701.
96. Borwankar, R. P., Wasan, D. T. and Li. N. L., in: "*Metals Speciation, Separation, and Recovery*", Patterson, J. W. and Passino, R., Lewis Publishers, INC., Chelsea, **1987**, p. 289.
97. Tavlarides, L. L., Bae, J. H. and Lee, C. K., *Separation Science and Technology*, **1987**, 22(2&3), 581.
98. Dozol, J. F., in: "*Future Industrial Prospects of Membrane Processes*", Cecille, L. and Tossaint, J. C., Elsevier, Essex, **1989**, p. 104.
99. Heist, J. A., in: "*Standard Handbook of Harzadous Waste Treatment and Disposal*", Freeman, H. M., McGraw-Hill Book Company, New York, **1988**, Chap. 6, p. 6.133.
100. Berkowitz, J. B., *ibid.* Chap. 6., p. 6.77.
101. Ritcey, G. M. and Ashbrook, A. W., in: "*Solvent Extraction. Pinciples and Applications to Process Metallurgy*", Ritcey, G. M., Elsevier, Amsterdam, **1984**, Part II, Chap. 7, p. 605.
102. Streat, M. and Naden, D., in: "*Separation Processes in Hydrometallurgy*", Davies, G. A., Ellis Horwood Limited, Chichester, **1987**, Chap. 35, p. 357.

103. Kennedy, D. C., Becker, A. P. and Worcester, A. A., in: *"Metals Speciation, Separation, and Recovery"*, Patterson, J. W. and Passino, R., Lewis Publishers, INC., Chelsea, **1987**, p. 594.
104. Regan, R. W., *ibid.*, p. 614.
105. Brown, C.J., in: *"Standard Handbook of Harzadous Waste Treatment and Disposal"*, Freeman, H. M., McGraw-Hill Book Company, New York, **1988**, Chap. 6., p. 6.59.
106. Hesler, J. C., in: *"Recovery and Treatment of Metal Finishing Wastes by Ion Exchange"*, The Dow Chemical Company, Michigan.
107. Gold, H., Czupryna, G., Levy, R. D., Calmon, C. and Gross, R. L., in: *"Metals Speciation, Separation, and Recovery"*, Patterson, J. W. and Passino, R., Lewis Publishers, INC., Chelsea, **1987**, p. 619.
108. Brown, C. J., in: *"Separation Processes in Hydrometallurgy"*, Davies, G. A., Ellis Horwood Limited, Chichester, **1987**, Chap. 36, p. 379.
109. Etzel, J. E. and Tseng, Dyi-Hwa, in: *"Metals Speciation, Separation, and Recovery"*, Patterson, J. W. and Passino, R., Lewis Publishers, INC., Chelsea, **1987**, p. 571.
110. Chung, N. K., in: *"Standard Handbook of Harzadous Waste Treatment and Disposal"*, Freeman, H. M., McGraw-Hill Book Company, New York, **1988**, Chap. 7., p. 7.21.
111. Bosman, D. J., Clayton, J. A., Maree, J. P. and Adlem, C. J. L., in: *"Acid Mine Water in Pyritic Environments"*, Proceedings of the Symposium, Lisboa, **1990**, p. 149.
112. Hammack, R. W., Dvorak, D. H. and Edenborn, H. M., in: *"Processing for the Treatment and Minimization of Wastes"*, Hager, J, Imrie, W., Pusatori, J. and Ramachandran, V., **1993**, p. 747.
113. Nelson, J. H., Hendrix, J. L. and Milosavljevic, E., in: *"Metals Speciation, Separation, and Recovery"*, Patterson, J. W. and Passino, R., Lewis Publishers, INC., Chelsea, **1987**, p. 119.

- 
114. Tiravanti, G., Di Pinto, A. C., Macchi, G., Maroni, D. and Santori, M., *ibid.*, p. 665.
  115. Weaver, J. B., Bauman, H. C. and Heneghan, W. F., in: "*Chemical Engineers Handbook*", Perry, J. H., McGraw-Hill Inc., Tokyo, **1963**, Chap. 26.
  116. Ritcey, G. M., in: "*Tailings Management. Problems and Solutions in the Minings Industry*", Ritcey, G. M., Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, **1989**, Chap. 15, p. 877.
  117. Voice, T. C., in: "*Standard Handbook of Harzadous Waste Treatment and Disposal*", Freeman, H. M., McGraw-Hill Book Company, New York, **1988**, Chap. 6, p. 6.3.
  118. Ray, R. J., in: "*Membrane Handbook*", Ho, W. S. W. and Sirkar, K. K., Van Nostrand Reinhold, New York, **1992**, Chap. 25, p. 355.
  119. Kulkarni, S. S., Funk, E. W. and Li, N. N., *ibid*, Chap. 30, p. 446.
  120. Marr, R. J. and Draxler, J., *ibid.*, Chap. 40, p. 718.
  121. Ritcey, G. M. and Ashbrook, A. W., in: "*Solvent Extraction. Pinciples and Applications to Process Metallurgy*", Ritcey, G. M., Elsevier, Amsterdam, **1984**, Part II, Chap. 8, p. 614.

## 1.6. OBJETIVOS

Los antecedentes que hemos expuesto anteriormente describen un conjunto de técnicas para la extracción, separación y recuperación de metales. Teniendo presente esta información y especialmente las dos cuestiones básicas que determinan la aplicabilidad de los sistemas de separación: selectividad del proceso y minimización del coste ecológico y económico, hemos desarrollado los estudios y procesos que se recogen en la presente memoria para dar respuesta a estas cuestiones sobre la extracción y recuperación de metales de fuentes hidrominerales. De esta forma, nos hemos planteado los siguientes objetivos específicos:

1. Caracterización del equilibrio de intercambio iónico a diferentes temperaturas de dos tipos de muestras diferentes:
  - Agua de mar, utilizando resinas carboxílicas (metacrílica y acrílica).
  - Aguas ácidas de mina, utilizando resinas carboxílicas y quelatantes.
2. Desarrollar un método de predicción de la dependencia del equilibrio de intercambio iónico con la temperatura para resinas carboxílicas, basado en los valores de entalpía correspondientes al intercambio binario y su aplicación a un sistema de tres componentes del agua de mar.
3. Estudiar la posibilidad de separar y concentrar metales del agua de mar y de las aguas ácidas de mina aplicando procesos de intercambio iónico a temperatura dual.
4. Desarrollar procesos basados en la técnica de intercambio iónico para la separación y recuperación de metales en mezclas multicomponentes.
5. Diseñar y desarrollar un proceso para el tratamiento integral de aguas ácidas de mina, basado en la conversión de contaminantes en fertilizantes y en la recuperación de los valores metálicos, mediante la técnica de intercambio iónico.

## **CAPÍTULO II**

---

### **METODOLOGÍA Y DISCUSIÓN GLOBAL DE LOS RESULTADOS**

Contenidos del Capítulo II:

II.1. Metodología.

II.1.1. Procesos de intercambio iónico a temperatura dual.

II.1.2. Partición por intercambio iónico en tándem (TIEF).

II.1.3. Tratamiento integral de las aguas ácidas de mina.

II.2. Discusión Global de los resultados.

II.2.1. Separación y concentración de calcio y magnesio del agua de mar mediante resinas carboxílicas con selectividad inducida por la temperatura.

II.2.2. Aplicación de procesos de intercambio iónico a temperatura dual para la separación y concentración selectiva de metales en aguas ácidas de mina.

II.2.3. Partición por intercambio iónico en tándem (TIEF): separación de aluminio, cobre, zinc y magnesio mediante resinas carboxílicas y resinas con grupos iminodiacético.

II.2.4. Tratamiento integral de las aguas ácidas de mina.

II.3. Bibliografía.

II.4. Conclusiones.

---

## II.1. METODOLOGÍA

A continuación describiremos en forma resumida el procedimiento experimental utilizado en los diferentes estudios que se han llevado a cabo y que se recogen en la presente memoria. La metodología desarrollada incluye los procedimientos para los estudios a temperatura dual así como la técnica de partición por intercambio iónico en tándem.

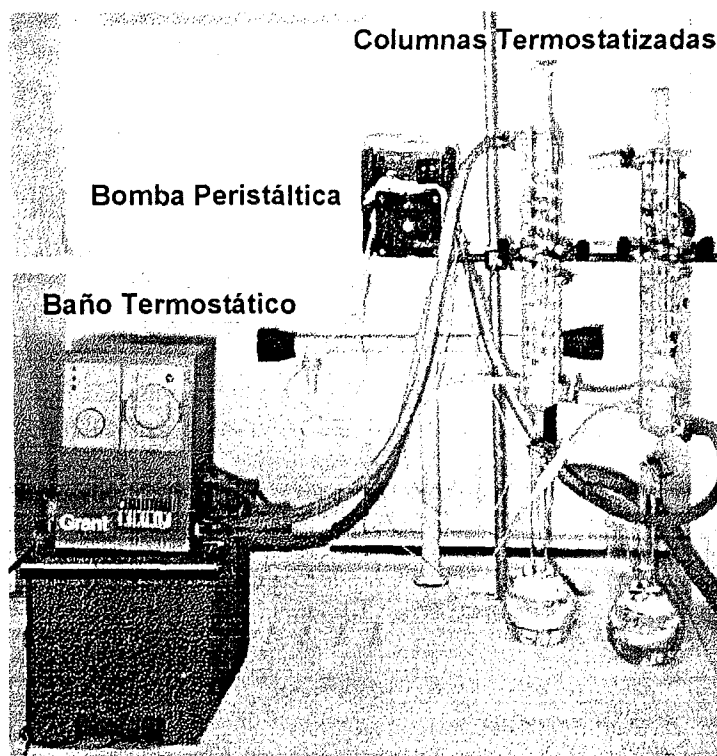
### II.1.1. PROCESOS DE INTERCAMBIO IÓNICO A TEMPERATURA DUAL (ver anexos I, II, III y IV)

El procedimiento experimental aplicado a los estudios de intercambio iónico con temperatura dual se ha desarrollado en las siguientes etapas:

- Estudios de equilibrio de intercambio iónico a diferentes temperaturas.
- Estudio de los procesos de termoadsorción y termodesorción.
- Estudio de la cinética de termodesorción de los iones calcio y magnesio.

**- Equilibrio de Intercambio Iónico**

Los estudios de equilibrio de intercambio iónico se han realizado en condiciones dinámicas utilizando columnas de vidrio termostatzadas de 1,4 cm de diámetro interno. En el caso del agua de mar se han utilizado las resinas carboxílicas Lewatit R 249-K (metacrílica) y Lewatit R 250-K (acrílica). Con las aguas ácidas de mina se han empleado la resina carboxílica Lewatit R 250-K y la quelatante Lewatit TP-207 (ac. iminodiacético).



**Figura II.1.** Montaje experimental utilizado en los estudios de intercambio iónico a temperatura dual.

La determinación del factor de separación,  $\alpha$ , a una cierta temperatura se lleva a cabo en varias etapas. En primer lugar, se acondicionan las resinas en forma sódica con disolución de cloruro sódico 0,5 M. A continuación se pasa la disolución inicial (agua de mar o agua de mina) a través del lecho de resina a la temperatura deseada hasta alcanzar el equilibrio. Se considera que la resina ha alcanzado el equilibrio cuando la composición de la disolución recogida a la salida de la

columna, después de una parada de dos horas, es idéntica a la disolución inicial. Una vez que la resina ha alcanzado el equilibrio se separa la disolución de la resina utilizando una trompa de vacío y se lleva a cabo la elución de los metales con ácido clorhídrico 0,5 ó 1,5 M. La resina es convertida de nuevo a la forma sódica con hidróxido sódico 0,5 M y preparada para el siguiente experimento.

El análisis del contenido de los iones metálicos presentes en la disolución de elución se utiliza para determinar la capacidad de la resina para cada ion metálico y para calcular el valor de  $\alpha$  de las diferentes parejas de iones mediante la siguiente expresión:

$$\alpha_{M_1}^{M_2} = \frac{Y_{M_2}}{Y_{M_1}} \cdot \frac{X_{M_1}}{X_{M_2}} \quad (1)$$

donde X e Y representan la fracción equivalente de los iones considerados en la disolución y la resina, respectivamente.

### **- Procesos de Termoadsorción y Termodesorción**

Los experimentos de termoadsorción y termodesorción se llevaron a cabo equilibrando la resina con la disolución inicial a una cierta temperatura. A continuación se disminuye el nivel de la disolución hasta que coincida con el de la resina. Posteriormente se procede al aumento o disminución de la temperatura según el caso. Una vez que se ha alcanzado la temperatura deseada se pasa de nuevo la disolución inicial a través de la resina recogiendo muestras a la salida de la columna. Finalmente, se procede a la determinación de la concentración de los diferentes iones metálicos presentes en las muestras recogidas.

En los ciclos sucesivos de termo-adsorción-desorción la composición de la disolución de entrada utilizada en cada ciclo, corresponde a la fracción de concentración de metal máxima (calcio y magnesio en el agua de mar, y cobre en el agua de mina) obtenida en el ciclo inmediatamente anterior de termodesorción.



### - Cinética de Termodesorción

El estudio de la cinética de termodesorción de calcio y magnesio se ha realizado en columnas provistas de una camisa para termostatación tanto de la resina como de la disolución de entrada y utilizando la técnica de lecho superficial ("shallow bed").<sup>1</sup> Esta técnica consiste en utilizar un volumen de resina muy pequeño (0,5 cm de altura) de manera que la concentración de la disolución sea prácticamente constante en todo el lecho. Para satisfacer esta condición es necesario trabajar a flujos elevados (43 cm<sup>3</sup>/min. en nuestro caso). Así mismo es necesario el control del tamaño de las partículas de resina mediante el tamizado. En nuestro caso el diámetro de las partículas de resina empleada fue de 0,053 cm.

Los experimentos cinéticos se realizaron pasando agua de mar a 10°C a través del lecho de resina previamente equilibrada a 80°C y recogiendo muestras a la salida de la columna para su posterior análisis. El grado de conversión de la resina,  $F$ , se determina a partir de los resultados de dicho análisis mediante la siguiente expresión:

$$F = \frac{\sum_i^j V_i(C_i - C_0)}{Q_{Me}} \quad (2)$$

donde  $V_i$  representa el volumen de la muestra eluída número "i";  $C_i$  y  $C_0$  son las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$  en la muestra eluída número "i" y en agua del mar inicial, respectivamente, expresadas en mequiv/cm<sup>3</sup>;  $Q_{Me}$  es la capacidad de la resina y "j" es el número de las muestras eluidas.

#### II.1.2. PARTICIÓN POR INTERCAMBIO IÓNICO EN TÁNDEM (TIEF) (ver anexo V)

El procedimiento experimental que se ha aplicado al estudio de partición por intercambio iónico en tándem consta de las siguientes etapas:

- Estudios de equilibrio de intercambio iónico en mezclas de cuatro, tres y dos componentes.

- Separación de mezclas iónicas multicomponentes mediante la técnica TIEF.

### **- Equilibrio de Intercambio Iónico**

Los estudios de equilibrio de intercambio iónico se han realizado en condiciones dinámicas en columnas de vidrio de 0,5x5 cm y 1,0x10 cm. Las resinas estudiadas son Lewatit TP-207 y R 250-K utilizando mezclas de cobre, aluminio, zinc y magnesio preparadas en el laboratorio a pH 3,5 con una concentración total de metal 0,04 equiv/l y relación 1:1:1:1 entre ellos.

La disolución inicial que contiene mezclas de cuatro, tres y dos metales se pasa a través de la resina hasta alcanzar el equilibrio. A continuación, se lava la resina con agua bidestilada para eliminar el exceso de disolución que permanece en el lecho de resina y se procede a la elución de los metales con ácido sulfúrico 0,05 M. El análisis de las muestras recogidas permite calcular el factor de separación  $\alpha$  utilizando la ecuación 1.

### **- Separación de Mezclas Iónicas Multicomponentes**

El experimento final de separación de la mezcla de cobre, aluminio, zinc y magnesio mediante la técnica TIEF se ha llevado a cabo utilizando un sistema de tres columnas conectadas en serie. La primera columna (1,0x10 cm) contiene 2 g de resina Lewatit TP-207. La segunda y tercera columnas (0,5x5 cm) contienen 200 mg de resina Lewatit R 250-K y 75 mg de resina Lewatit TP-207 respectivamente.

La disolución inicial se pasa a través de las tres columnas conectadas en serie. En el momento en que el aluminio comienza a aparecer a la salida de la segunda columna se desconecta la tercera. Cuando el cobre aparece a la salida de la primera columna se desconecta la segunda y se continua pasando disolución hasta alcanzar el equilibrio. Posteriormente se lavan las resinas con agua bidestilada y se procede a la elución de los metales con ácido sulfúrico 0,05 M. El resultado del análisis se utiliza para determinar la capacidad de la resina para cada metal, los valores de  $\alpha$  y la pureza de cada metal.

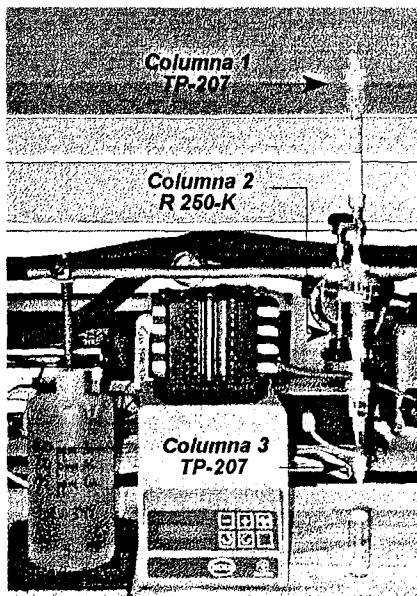


Figura II.2. Montaje experimental utilizado en los estudios de partición por intercambio iónico en tándem.

### II.1.3. TRATAMIENTO INTEGRAL DE LAS AGUAS ÁCIDAS DE MINA (ver anexo VI)

El tratamiento integral de las aguas ácidas de mina consta de tres etapas sucesivas:

- Precipitación selectiva del hierro.
- Síntesis de sulfato potásico a partir de los sulfatos contenidos en las aguas ácidas de mina.
- Recuperación selectiva de los metales contenidos en las aguas ácidas de mina.

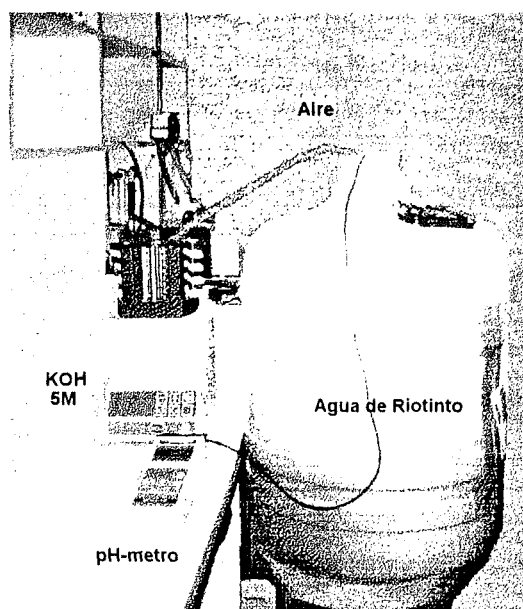
#### **- Precipitación Selectiva del Hierro**

Las muestras de aguas ácidas de mina necesitan un tratamiento previo consistente en la precipitación selectiva del hierro. El proceso se lleva a cabo ajustando el pH a 3,5 con disolución concentrada de álcali (hidróxido sódico o potásico) y burbujeando aire durante varios días. De este modo, tiene lugar la oxidación de Fe(II) a Fe(III) y la precipitación selectiva de hidróxido de hierro. Una vez filtrada la disolución está lista para el proceso de intercambio iónico. En la tabla

siguiente se muestra la composición del agua de mina después del tratamiento bio-oxidativo. Este proceso puede acelerarse mediante la utilización de un biorreactor donde el contacto de la disolución con las bacterias se haga más efectivo. Este procedimiento rebaja el tiempo de residencia hasta 4,5 horas.

**Tabla II.1.** Composición de las muestras de agua de Río Tinto después del tratamiento con álcali para la eliminación del hierro. La muestra 1 ha sido tratada con NaOH y la muestra 2 con KOH.

C (ppm)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
Muestra 1	17.942	1,8	124	980	563	93	847	441	3.889	38
Muestra 2	24.750	3,0	216	1.585	564	90	896	383	88	11.621



**Figura II.3.** Tratamiento previo del agua ácida de mina consistente en la bio-oxidación y precipitación selectiva de hierro con álcali a pH 3,5.

### - Síntesis de Sulfato Potásico

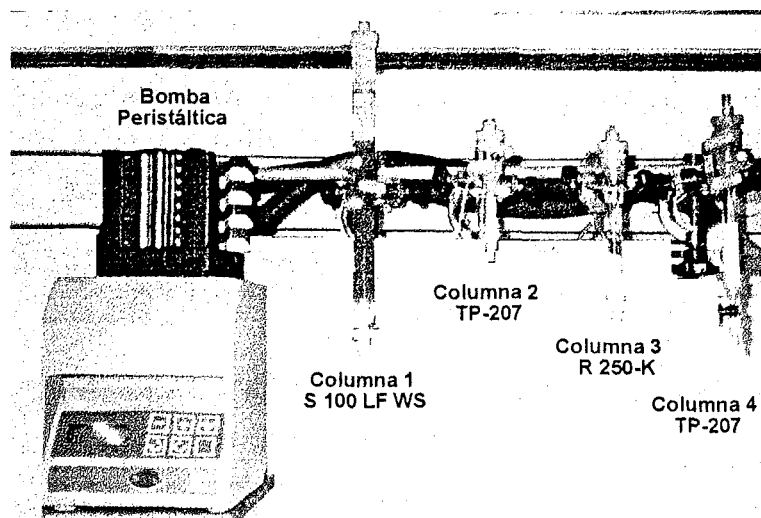
La síntesis de sulfato potásico se llevó a cabo en condiciones dinámicas en una columna de 1,4 cm de diámetro que contenía resina Lewatit S 100 LF WS en forma

potásica (18 cm de altura de lecho), utilizando las muestras de agua de mina 1 y 2 cuya composición se indica en la tabla anterior.

La elución de los metales y la regeneración de la resina se realiza pasando una disolución concentrada de cloruro o sulfato potásico (3 M en el primer caso y 0,67 M en el segundo). A continuación se procede al lavado de la resina con agua destilada para eliminar el exceso de iones potasio quedando lista para la siguiente etapa.

### **- Recuperación Selectiva de los Metales**

La separación y recuperación selectiva de los metales contenidos en la disolución obtenida en la etapa anterior se lleva a cabo mediante un sistema de tres columnas conectadas en serie. La primera columna (0,5x5 cm) y la tercera (1,0x10 cm) contienen 0,2 y 1,5 g de resina Lewatit TP-207 respectivamente. La segunda columna (1,0x10 cm) contiene 1,25 g de resina Lewatit R 250-K. Después de lavar las resinas con agua bidestilada se procede a la elución de los metales con ácido sulfúrico 1 M.



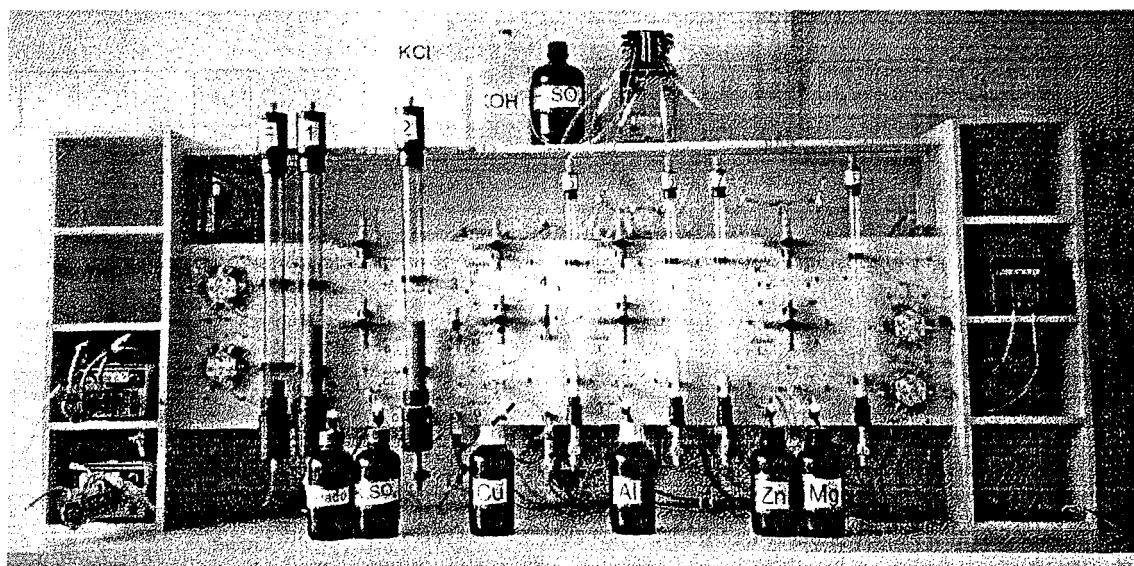
**Figura II.4.** Montaje experimental utilizado para la síntesis de sulfato potásico y la recuperación selectiva de los metales contenidos en el agua de Riotinto.

### **- Planta Piloto para el Tratamiento de las Aguas Ácidas de Mina**

Se ha desarrollado una planta piloto para el tratamiento de aguas de mina mediante procesos de intercambio iónico. La planta piloto consta de 9 columnas, una red de válvulas, y bombas peristálticas que permiten controlar convenientemente la dirección y el caudal de la disolución a tratar. Todas las columnas están duplicadas de modo que sea posible trabajar en continuo.

La primera columna (4,5x100 cm) es un lecho filtrante de arena para retener partículas que puedan quedar en suspensión.

La segunda y tercera columnas son idénticas a la anterior y contienen 400 ml de resina sulfónica Lewatit SP 112 en forma potásica cada una y se utilizan para la síntesis de sulfato potásico.



**Figura II.5.** Planta piloto para el tratamiento integral de las aguas ácidas de mina. En la fotografía puede apreciarse el sistema de columnas, válvulas y bombas peristálticas utilizadas.

La recuperación de los metales se lleva a cabo secuencialmente utilizando un sistema de columnas conectadas en serie. La cuarta y quinta columna (1,5x20 cm) contienen de resina Lewatit TP-207 también en forma potásica y se utilizan para la recuperación del cobre. La sexta y séptima columna (2,0x50 cm) contienen resina Lewatit CNP 80 (acrílica) más conveniente para recuperar el aluminio en procesos industriales que la resina Lewatit R 250-K. Las columnas octava y novena son

idénticas a las anteriores y contienen resina TP-207, utilizándose para recuperar el zinc. La elución de los metales adsorbidos por las resinas se realiza con ácido sulfúrico 1 M, después de lavar con agua bisdestilada.

La optimización de las condiciones de separación y recuperación de los metales de la disolución obtenida en la etapa de regeneración de la resina sulfónica se realiza por etapas. En la primera etapa se pasa la disolución por una columna que contine 7,5 g de resina Lewatit TP-207 en forma potásica. La disolución se recoge a la salida de la columna hasta que empieza a aparecer cobre. A continuación se sigue pasando la disolución a través del lecho de resina hasta alcanzar el equilibrio. Finalmente se procede al lavado y elución de los metales adsorbidos por la resina y al análisis de las muestras recogidas.

En la segunda etapa se aplica el mismo procedimiento con una columna que contiene 16 g de resina Lewatit CNP 80. En este caso se utiliza la disolución recogida en la etapa anterior libre de cobre, recogándose la disolución a la salida de la columna hasta la aparición de aluminio. Al igual que en el caso anterior se continua pasando disolución hasta alcanzar el equilibrio, se eluyen los metales y se analizan las muestras recogidas.

La tercera etapa se lleva a cabo con una columna que contiene 20 g de resina Lewatit TP-207 y la disolución obtenida en la etapa anterior.

El experimento final de TIEF se realiza con el sistema de seis columnas conectadas en serie. Las dos primeras y las dos últimas columnas contienen resina Lewatit TP-207 (2,9 y 15 g respectivamente). Las otras dos columnas contienen 9,6 g de resina Lewatit CNP 80. El proceso se lleva a cabo utilizando la disolución obtenida en la etapa de regeneración de la resina sulfónica. Una vez que el proceso de carga de las resinas a finalizado, se eluyen los metales y se analizan las muestras recogidas.

## **II.2. DISCUSIÓN GLOBAL DE LOS RESULTADOS**

Los resultados obtenidos se recogen en los anexos I-VI de la presente memoria, donde también se describen las diferentes metodologías aplicadas en los

estudios realizados. A continuación vamos a describir los resultados más significativos obtenidos así como realizar una discusión comparativa de los diferentes sistemas estudiados, con la cual, a partir de los resultados individuales, profundizaremos en una visión globalizadora que nos ayudará a identificar las relaciones más características. Los estudios que han originado estos resultados corresponden tanto a la termodependencia de la selectividad en procesos de intercambio iónico como al desarrollo de una nueva técnica de partición con intercambio iónico en tándem, TIEF (Tandem Ion-Exchange Fractionation).

Por último, es importante señalar que los estudios presentados no son un hecho aislado en nuestro grupo de investigación sino que forman parte de una línea de investigación que se ha desarrollado durante los últimos 10 años.

### **II.2.1. SEPARACIÓN Y CONCENTRACIÓN DE CALCIO Y MAGNESIO DEL AGUA DE MAR MEDIANTE RESINAS CARBOXÍLICAS CON SELECTIVIDAD INDUCIDA POR LA TEMPERATURA (ver anexo I)**

La serie de trabajos que se recogen en la presente memoria comienzan con el estudio y aplicación de tecnologías limpias, basados en procesos de intercambio iónico termodependientes, para la concentración y separación de calcio y magnesio del agua de mar. Este grupo de técnicas que incluyen el bombeo paramétrico, la partición por intercambio iónico térmico y el intercambio iónico con temperatura dual están basadas en el cambio de selectividad de la resina hacia los iones de interés al variar algún parámetro termodinámico, en nuestro caso la temperatura.

#### ***- Equilibrio de Intercambio Iónico***

El estudio se inicia con la caracterización del equilibrio de intercambio iónico en un sistema ternario que incluye los macrocomponentes del agua de mar magnesio, calcio y sodio a diferentes temperaturas.

Se han estudiado dos resinas carboxílicas macroporosas Lewatit R 249-K y R 250-K, cuyas características más significativas se muestran en la Tabla 1 del



anexo I, utilizando dos tipos de muestras diferentes: bien agua de mar natural o bien agua de mar artificial preparada en el laboratorio.

### 1. Agua de Mar Artificial.

En la Figura 1 del anexo I se muestra la dependencia del factor de separación,  $\alpha$ , con la temperatura calculado por el método directo según la ecuación 1.

En ambas resinas se observa un fuerte aumento de la selectividad para las dos parejas de iones  $\text{Ca}^{2+}\text{-Na}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}\text{-Na}^+$  al aumentar la temperatura. En el caso de la resina metacrílica (R 249-K) el aumento de la selectividad es mayor que para la resina acrílica (R 250-K). Este hecho puede ser explicado por la disminución de la selectividad de la resina al aumentar su capacidad.<sup>2,3</sup>

Por otro lado, la influencia de la temperatura sobre  $\alpha_{\text{Na}}^{\text{Ca}}$  es mucho más acusada que para  $\alpha_{\text{Na}}^{\text{Mg}}$ . La diferencia observada puede relacionarse con los valores de entalpía de las reacciones de intercambio iónico determinados por Timofeevskaya<sup>4</sup> et al. en disoluciones concentradas mediante la técnica de intercambio iónico. Estos valores son 8 y 5 KJ/equiv para  $\text{Ca}^{2+}\text{-Na}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}\text{-Na}^+$  respectivamente, o con los determinados por Samchenko<sup>5</sup> calorimétricamente para disoluciones diluidas, de 8,4 KJ/equiv y 7,1 KJ/equiv, respectivamente. De este modo, valores inferiores de entalpía para el intercambio  $\text{Mg}^{2+}\text{-Na}^+$  comportan una menor dependencia de  $\alpha_{\text{Na}}^{\text{Mg}}$  con la temperatura que para  $\alpha_{\text{Na}}^{\text{Ca}}$ .

Esta interpretación cualitativa de la dependencia de  $\alpha$  con la temperatura se puede confirmar con interpretaciones cuantitativas, determinando la entalpía aparente de la reacción de intercambio iónico,  $\Delta H_{\text{ap}}$ , mediante una ecuación tipo van't Hoff:

$$\Delta H_{\text{ap}} = - R \left[ \frac{\partial \ln k}{\partial (1/T)} \right] Y_1 \quad (3)$$

los valores determinados de  $\Delta H_{\text{ap}}$  para las dos resinas estudiadas se muestran en el anexo I.

Puede observarse que los valores de  $\Delta H_{\text{ap}}$  determinados para el intercambio  $\text{Mg}^{2+}\text{-Na}^+$  correlacionan aceptablemente con los valores descritos en la literatura,

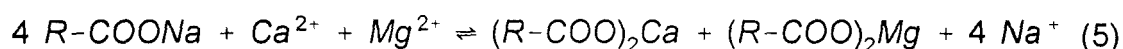
esto se traduce en un buen ajuste de los valores de  $\ln(\alpha_2/\alpha_1)$  determinados experimentalmente respecto a los calculados (ver Tabla 2 del anexo I) según la ecuación:

$$Y_1 \ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \frac{\Delta H_{ap}}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \quad (4)$$

En el caso del intercambio  $\text{Ca}^{2+}\text{-Na}^+$  se aprecian importantes desacuerdos entre los valores de  $\Delta H_{ap}$  y de  $\ln(\alpha_2/\alpha_1)$  calculados a partir de los datos encontrados en la literatura (ver referencias 4 y 5) y los valores determinados experimentalmente por nosotros. La diferencia observada puede explicarse por la acusada dependencia de  $\Delta H_{ap}$  con la composición de la disolución en el caso del calcio. Por lo tanto, los valores de entalpía correspondientes a sistemas binarios no siempre pueden extenderse a sistemas ternarios.

En este caso existen dos posibles soluciones: la primera consiste en llevar a cabo un estudio de la dependencia de  $\alpha$  con la composición y la segunda consiste en considerar el sistema ternario correspondiente a la reacción global de intercambio iónico, esta última opción es la que hemos escogido.

La reacción global de intercambio iónico del sistema ternario estudiado puede escribirse del siguiente modo:



Esta reacción representa la suma de las reacciones de intercambio iónico correspondientes a los intercambios binarios  $\text{Ca}^{2+}\text{-Na}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}\text{-Na}^+$ . Por lo tanto, la entalpía estándar de la reacción global de intercambio iónico,  $\Delta H_{\text{tot}}^\circ$ , es igual a la suma de los valores de  $\Delta H^\circ$  correspondientes a las reacciones de intercambio binario ( $\Delta H_{\text{tot}}^\circ = 13$  ó  $15,5$  KJ/equiv ver referencias 4 y 5).

Los valores de la constante aparente de equilibrio iónico del sistema de tres componentes,  $k$ , determinados a diferentes temperaturas utilizando la ecuación 6 se muestran en la Tabla 3 del anexo I.<sup>6-8</sup>

$$(k)^4 = \frac{Y_{Ca} Y_{Mg}}{Y_{Na}^4} \cdot \frac{X_{Na}^4}{X_{Ca} X_{Mg}} \quad (6)$$

En la Tabla 4 del anexo I se muestra una comparación de los valores de  $\ln(k_2/k_1)$  determinados experimentalmente utilizando la ecuación 6, con los valores calculados mediante la ecuación 7 asumiendo que  $\Delta H_{ap} \approx \Delta H_{tot}^\circ$  y que  $Y_1 \approx 1$ .

$$Y_1 \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta H_{ap}}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \quad (7)$$

La buena correlación entre los valores experimentales y los calculados demuestran que tanto el modelo propuesto como las aproximaciones realizadas son correctas. Los valores de  $\ln(k_2/k_1)$  calculados a partir de  $\Delta H_{tot}^\circ = 13$  KJ/equiv concuerdan mejor con los valores experimentales, de lo cual podemos deducir que los valores de  $\Delta H^\circ$  determinados en disoluciones concentradas binarias son más apropiadas para describir la dependencia con la temperatura del sistema ternario estudiado.

El estudio de la dependencia de  $\alpha_{Mg}^{Ca}$  con la temperatura se ha realizado aplicando dos métodos diferentes para la determinación de los valores de  $\alpha$ . Se ha utilizado el método directo (ecuación 1) y el método indirecto propuesto por Spedding et al.<sup>9</sup> que emplea la siguiente ecuación:

$$\frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon X_o} = \sum_{i=1}^j \frac{V_i C_i (X_o - X_i)}{Q X_o (1 - X_o)} \quad (8)$$

donde  $\varepsilon = \alpha - 1$ ,  $X_o$  y  $X_i$  son la fracción equivalente del ion más fuertemente adsorbido en la disolución inicial y la muestra "i" recogida, respectivamente,  $V_i$  es el volumen de la muestra "i",  $C_i$  es la concentración total de los iones separados y  $Q$  es la capacidad de la resina.

En este caso, la dependencia de  $\alpha_{Mg}^{Ca}$  con la temperatura es mucho menor que para las otras parejas de iones, lo que concuerda con el menor valor de entalpía correspondiente a la reacción de intercambio iónico  $Ca^{2+}-Mg^{2+}$  (3 KJ/equiv).<sup>4</sup>

En la figura 2 del anexo I se observa, para ambas resinas, un ligero aumento de los valores de  $\alpha_{Mg}^{Ca}$  determinados por el método indirecto al aumentar la temperatura, mientras que el método directo no permite apreciar ninguna clara influencia de la temperatura en los valores de  $\alpha$ . Por lo tanto, el método indirecto es preferible dado que se lleva a cabo sin separación de fases, que suele ser una de las principales fuentes de errores difícilmente cuantificables, especialmente en el caso de las resinas carboxílicas que se hidrolizan fácilmente.<sup>10</sup>

La influencia de la temperatura sobre la separación de calcio y magnesio se puede apreciar más claramente representando el frente de adsorción del calcio durante el proceso de carga de la resina a diferentes temperaturas. En la Figura 4 del anexo I se observa un desplazamiento de dicho frente hacia la derecha al aumentar la temperatura. Este desplazamiento comporta un aumento en la separación de calcio y magnesio, durante el proceso de separación frontal, al aumentar la temperatura, tal y como se muestra en la Figura 5 del anexo I.

## 2. Agua de Mar Natural.

Los experimentos con agua de mar natural se llevaron a cabo utilizando las mismas resinas (acrílica y metacrílica) a dos temperaturas diferentes 10 y 80°C.

En la Tabla 5 del anexo I se muestran los valores de  $\alpha$  correspondientes a las tres parejas de iones, y los valores de  $k$  correspondientes al sistema ternario estudiado. Puede observarse que los valores de  $\alpha_{Na}^{Mg}$  y  $\alpha_{Na}^{Ca}$  son mucho menores que los determinados en el agua de mar artificial mientras que los valores de  $\alpha_{Mg}^{Ca}$  son similares. La diferencia observada entre los valores determinados en el agua de mar natural y artificial puede explicarse por el efecto de la electroselectividad<sup>11</sup> debido a la mayor concentración salina de las muestras de agua de mar natural, especialmente en el caso del sodio. De cualquier modo, tanto la dependencia de  $\alpha$  con la temperatura como el orden debido a los correspondientes valores de entalpía son iguales a los observados en el agua de mar artificial.

Del mismo modo, el desplazamiento del frente de adsorción del calcio a la derecha y el aumento de la separación de calcio y magnesio al aumentar la temperatura se observa igualmente en las muestras de agua de mar natural (ver Figuras 6a y 6b del anexo I).

Por otro lado, se ha estudiado la cinética de termodesorción de calcio y magnesio en muestras de agua de mar natural. En la Figura 7 del anexo I se muestran las curvas cinéticas de los iones estudiados obtenidas mediante la representación del grado de conversión de la resina,  $F$ , frente al tiempo. En dicha figura se observa que la liberación de magnesio es considerablemente más rápida que la de calcio. Los valores del coeficiente de difusión,  $\bar{D}$ , han sido estimados considerando que la cinética de termodesorción está controlada por la difusión dentro de la partícula mediante la siguiente ecuación:<sup>12</sup>

$$\bar{D} = 0,03 \frac{r_0^2}{t_{0,5}} \quad (9)$$

donde  $r_0$  representa el radio de la partícula de la resina y  $t_{0,5}$  el tiempo medio de conversión.

Los valores calculados son  $1,9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para el magnesio y  $1,0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para el calcio, observándose una buena correlación con los correspondientes datos para los iones de metales alcalino-térreos.<sup>1</sup>

### **- Concentración de Calcio y Magnesio del Agua de Mar**

Los experimentos de concentración de calcio y magnesio del agua de mar se han llevado a cabo con la resina acrílica dado que su mayor capacidad la hace más adecuada para esta aplicación.

En las Figuras 8a y 8b del anexo I se muestran las curvas de termodesorción a  $10^\circ\text{C}$  de la resina Lewatit R 250-K previamente equilibradas a  $80^\circ\text{C}$  con agua de mar natural y artificial, respectivamente. Se observa como la termodesorción produce la elución selectiva de los iones calcio y magnesio mientras que los iones

sodio son adsorbidos. De este modo, se obtiene una disolución concentrada en iones divalentes y concentración de sodio reducida.

Una vez finalizado el proceso de termodesorción la resina es capaz de adsorber de nuevo calcio y magnesio sin necesidad de ningún tipo de regeneración. La Figura 9 del anexo I muestra como durante la etapa de termoadsorción el paso de agua de mar a 80°C produce la adsorción de calcio y magnesio y la desorción de sodio, lo que demuestra que el proceso es reversible.

La sucesiva repetición de ciclos de termo-adsorción-desorción conduce a un adicional aumento de las concentraciones de calcio y magnesio, y disminución de la concentración de sodio. En la Figura 10 del anexo I se observa un aumento lineal de las concentraciones de calcio y magnesio y una disminución también lineal de la concentración de sodio a lo largo de cuatro ciclos. El proceso puede ser descrito mediante la ecuación que se muestra a continuación:

$$c_i = \prod_{i=1}^i a_i c_o \quad (10)$$

donde  $a_i$  representa el factor de concentración;  $C_o$  y  $C_i$  son concentraciones de  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  o  $Na^+$  en el agua del mar inicial y la disolución eluida después del ciclo numero "i", respectivamente.

En la Tabla 6 del anexo I se presentan los valores del factor de concentración,  $a_i$ , determinados para calcio, magnesio y sodio. Se aprecia una disminución de los valores de  $a_i$  para calcio y magnesio mientras que para el sodio se mantiene prácticamente constante.

Por otro lado, dado que el incremento de concentración en cada ciclo es aproximadamente constante para los tres iones estudiados, es posible predecir los valores de  $a_i$  en cualquier ciclo mediante la siguiente ecuación:

$$a_i = 1 + \frac{\Delta C}{C_o + (N-1) \Delta C} \quad (11)$$

donde  $\Delta C$  representa el aumento de concentración de cada ion,  $C_0$  tiene el mismo significado que en la ecuación anterior y  $N$  es el número de ciclos realizados.

La Figura 11 del anexo I muestra una comparación entre los valores de  $a_i$  experimentales y calculados, observándose una buena correlación entre ambos. La disminución de los valores de  $a_i$  en el caso del calcio y magnesio puede estar relacionado con el aumento de sus concentraciones al aumentar el número de ciclos, lo que provoca una disminución de los valores de  $\alpha_{Na}^{Mg}$  y  $\alpha_{Na}^{Ca}$  (ver Tabla 7 del anexo I).

### **- Separación de Calcio y Magnesio del Agua de Mar**

Tal y como muestra la Tabla 7 los valores de  $\alpha_{Mg}^{Ca}$  permanecen prácticamente constantes a lo largo de los ciclos y son suficientemente elevados como para permitir la separación de calcio y magnesio. El proceso de separación frontal se lleva a cabo en la resina acrílica en forma sódica. En la Figura 3 del anexo I se observa que es posible obtener una zona de magnesio puro completamente libre de calcio.

La separación final de calcio y magnesio es la única etapa en la que se utilizan reactivos químicos, ya que es necesario la regeneración de la resina. El proceso de regeneración se lleva a cabo en dos etapas: 1) Elución de los iones metálicos de la resina con ácido clorhídrico y 2) Conversión de la resina de la forma protónica a la forma sódica inicial con hidróxido sódico.

En la Figura 12 del anexo I se muestran los resultados de los experimentos de regeneración de la resina. En la Figura 12a se observa que un pequeño exceso de ácido (respecto a la cantidad estequiométrica) es suficiente para eluir completamente los metales de la resina. Por otro lado, la Figura 12b muestra que la cantidad equivalente de hidróxido sódico es suficiente para la conversión de la resina a la forma sódica. La composición de la disolución eluída con ácido permite su mezcla con la disolución producida durante la termodesorción de modo que puede ser retornada al proceso. Por lo tanto, prácticamente no se producen residuos incluso durante la etapa de regeneración de la resina.

## II.2.2. APLICACIÓN DE PROCESOS DE INTERCAMBIO IÓNICO A TEMPERATURA DUAL PARA LA SEPARACIÓN Y CONCENTRACIÓN SELECTIVA DE METALES EN AGUAS ÁCIDAS DE MINA (ver anexos II, III y IV)

La serie de trabajos iniciada con la aplicación de procesos termodependientes para la concentración y separación de metales del agua de mar, continua con la aplicación del mismo tipo de procesos para el tratamiento de aguas ácidas de mina. Estas técnicas son muy adecuadas para el tratamiento de las aguas ácidas ya que permiten la concentración y separación selectiva de especies metálicas, y no utilizan reactivos que puedan ser nocivos para el medio ambiente.

### **- Equilibrio de Intercambio Iónico**

Los estudios de equilibrio de intercambio se realizaron en idénticas condiciones que el agua de mar utilizando muestras de aguas ácidas de mina naturales procedentes del área de Río Tinto (Huelva). Las muestras de aguas ácidas de mina necesitan un tratamiento previo consistente en la precipitación selectiva del hierro. La composición de las muestras de aguas ácidas estudiadas, antes y después del pre-tratamiento se muestran en la Tabla I del anexo II.

El estudio del equilibrio de intercambio iónico se ha llevado a cabo en dos tipos de resinas diferentes: carboxílicas (Lewatit R 250-K) y quelatantes (Lewatit TP-207).

#### 1. Capacidad de las Resinas.

El estudio de la capacidad de las resinas R 250-K y TP-207 se realizó con la muestra 2 (ver Tabla I del anexo II) a 20°C. En la Figura 1a del anexo II se observa que la capacidad de ambas resinas es similar para la mayoría de los iones metálicos. La mayor diferencia entre ambas resinas se encuentra para el cobre y aluminio como se muestra en la Figura 1b. En dicha figura, se observa que la resina TP-207 es selectiva a cobre mientras que la resina R 250-K muestra una elevada selectividad para el aluminio.

La composición y pH de las aguas ácidas de mina pueden variar de modo importante durante el año dependiendo de diversos factores como la temperatura,